

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336141

(P2000-336141A)

(43)公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 18/50		C 0 8 G 18/50	A
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J
7/075		7/075	
7/11		7/11	
47/34		47/34	

審査請求 未請求 請求項の数23 O L 外国語出願 (全 66 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-69199(P2000-69199)	(71)出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カールーボッシューストラーゼ 38
(22)出願日	平成12年3月13日(2000.3.13)	(72)発明者	ソン ヌグイエン キム ドイツ連邦共和国 ヘムスバッハ ツェー デルンヴェーク 9
(31)優先権主張番号	1 9 9 1 0 9 9 6. 6	(74)代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(32)優先日	平成11年3月12日(1999.3.12)		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリウレアおよび水溶性または水に分散性のポリマー塩

(57)【要約】

【課題】 化粧品または医薬品における使用に適したポリマー。

【解決手段】 a) 基 $-(CH_2CH_2O)_n-(C_3H_6O)_m$ を有するジアミンおよびb) 少なくとも1つのアミノ含有またはヒドロキシル含有ポリシロキサンおよびc) 少なくとも1つのジイソシアネートおよびd) 場合により、少なくとも1つのイオノゲン基を有するジ-、トリ-、またはテトラミン、e) 場合により、60～6000g/モルの分子量を有する1つまたはそれ以上のジアミンからなり、少なくとも1つのイオノゲンまたはイオン性基を有するポリウレアおよび水溶性または水に分散性のポリマー塩を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 基 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{C}_3\text{H}_6-\text{O})_m$

[この場合、アルキレンオキシド単位の順序は任意であり、かつmおよびnは互いに独立して0～50の整数であり、かつm+nは5～60である]を有するジアミンおよび

b) 少なくとも1つのアミノ含有ポリシロキサンまたはヒドロキシル含有ポリシロキサンおよび

c) 少なくとも1つのジイソシアネートおよび

d) 場合により、少なくとも1つのイオノゲン基を有するジアミン、トリアミンもしくはテトラアミンまたはポリアミンおよび

e) 場合により、分子量60～6000 g/モルを有する1つまたはそれ以上のジアミン

から構成され、その際、ポリウレアは少なくとも1つのイオノゲン基またはイオン性基を有する、ポリウレア。

【請求項2】 請求項1記載のポリウレアの製造法において、重合を、アルコール中または水/アルコール溶液中で、50℃未満または50℃に等しい温度で実施し、かつヒドロキシル含有ポリシロキサンの場合には、成分b)およびc)を、最初に互いに反応させることを特徴とする、ポリウレアの製造法。

【請求項3】 フィルム形成助剤として、または化粧品の添加剤としての、請求項1記載の中和したポリウレアの使用。

【請求項4】 イオン性基またはイオノゲン基を有するポリマーのための中和ポリマーとしての、イオン性基またはイオノゲン基を有する請求項1記載のポリウレアの使用。

【請求項5】 A) イオン性基またはイオノゲン基を有するベースポリマーおよび

B) ベースポリマーAのイオン性基またはイオノゲン基を部分的に中和する中和ポリマー、その際、ベースポリマーAのイオノゲン基は、中和ポリマーBのイオノゲン基の2～30倍多い頻度である、を含有している、水溶性または水に分散性のポリマー塩。

【請求項6】 ベースポリマーAおよび/または中和ポリマーBが、ポリウレアまたはポリウレタンである、請求項5記載の水溶性または水に分散性のポリマー塩。

【請求項7】 ベースポリマーAおよび/または中和ポリマーBが、請求項1記載のポリウレアである、請求項5または6記載の水溶性または水に分散性のポリマー塩。

【請求項8】 f) 1分子当たり2つ(またはそれ以上の)の活性水素原子を有する少なくとも1つの化合物、

g) 1分子当たり2つの活性水素原子を有し、かつ分子量56～300 g/モルを有する少なくとも1つの化合物、

h) 少なくとも1つのホスフェート、ホスホネート、C

OO⁻、SO₃⁻および/または第三アミンを含有する化合物、または1分子当たり2つの活性水素原子を有する遊離酸を含有する前記化合物、および

i) 少なくとも1つのジイソシアネートから構成された、請求項5から7までのいずれか1項記載のベースポリマーとしてのポリウレタン、ポリ(ウレタン-ウレア)またはポリウレア。

【請求項9】 少なくとも1つのC₁～C₄-アルキルアクリル酸エステルもしくはC₁～C₄-アルキルメタクリル酸エステルまたはアクリルアミドもしくはメタクリルアミドまたはC₁～C₄-アルキルアクリルアミドもしくはC₁～C₄-アルキルメタクリルアミド、少なくとも1つのCOOH含有モノマーから構成された、請求項5から7までのいずれか1項記載のベースポリマーAとしてのポリアクリレート。

【請求項10】 水で分散可能なフィルム形成ポリマーである、請求項5から7までのいずれか1項記載の中和ポリマーB。

【請求項11】 請求項5から7までのいずれか1項記載の中和ポリマーBとしての請求項1記載のポリウレア。

【請求項12】 j) 1分子当たり少なくとも2つの活性水素原子を有し、かつ分子量56～6000 g/モルを有する少なくとも1つの化合物または化合物の混合物、その際、少なくとも1つの化合物は、次の基:

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-$

[この場合、アルキレンオキシド単位の順序は任意であり、かつmおよびnは互いに独立して0～50の整数であり、かつm+nの総和は5～60の範囲にある]

$-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ または

$-\text{N}^+$ 基(四級化アミン)

の1つを有する、

k) 必要に応じて、1分子当たり少なくとも2つの活性水素原子および少なくとも1つのイオノゲン基を有する化合物、

l) 少なくとも1つのアミノ含有ポリ(ジメチルシロキサン)および

m) 少なくとも1つのジイソシアネートから構成され、その際、酸価またはアミン価は60以下である、請求項5から7までのいずれか1項記載の中和ポリマーBとしてのポリウレタン、ポリ(ウレタン-ウレア)またはポリウレア。

【請求項13】 成分が、j+k+l+mに対して、次の量:

j) 10～90質量%、

k) 0～20質量%、

l) 0.1～30質量%、

m) 5～30質量%

で存在する、請求項12記載の中和ポリマー。

【請求項14】 少なくとも1つのビニルラクタムおよ

び／または少なくとも1つのビニルアミドおよび少なくとも1つのアミン含有モノマーから構成され、その際、アミン価は1～60である、請求項5から7までのいずれか1項記載の中和ポリマーB。

【請求項15】 少なくとも1つの $C_1\sim C_{18}$ -アルキルメタクリル酸エステルおよび／または $C_1\sim C_{18}$ -アルキルメタクリルアミドおよび少なくとも1つのアミン含有モノマーおよび／または $COOH$ 含有モノマーから構成された、請求項5から7までのいずれか1項記載の中和ポリマーB。

【請求項16】 請求項5から15までのいずれか1項記載のポリマー塩を製造する方法において、ベースポリマーAを、適した溶剤中で一価の中和剤で部分的に中和し、ついで中和ポリマーBを添加することの特徴とする、請求項5から15までのいずれか1項記載のポリマー塩の製造法。

【請求項17】 中和生成物が $10^{\circ}C$ を上回るガラス転移温度を有する、毛髪用化粧品、殊にヘアスプレー、ヘアフォームおよびシャンプーにおけるセッティングポリマーまたはコンディショニングポリマーとしての請求項1から15までのいずれか1項記載のポリマーの使用。

【請求項18】 請求項1から15までのいずれか1項記載の少なくとも1つのポリマーを含有する化粧品および／または医薬品。

【請求項19】 請求項1から18までのいずれか1項記載のポリマー0.5～20質量%、溶剤50～99.5質量%、噴射剤0～70質量%、商業的に入手可能なヘアポリマー0～10質量%、水溶性または水に分散性のシリコン化合物0～0.5質量%、界面活性剤0～40質量%、乳化剤0～5.0質量%、塩0～3.0質量%、増粘剤0～3.0質量%を含有している、ヘアトリートメント組成物。

【請求項20】 化粧品および／または医薬品における請求項1から15までのいずれか1項記載のポリマーの使用。

【請求項21】 織物工業、印刷工業、製紙工業、皮革工業、接着剤工業および農業化学工業における請求項1から15までのいずれか1項記載のポリマーの使用。

【請求項22】 成分として、活性ポリマー、フィルム形成剤、コーティング、バインダ、(共)乳化剤、浸透抑制剤、結晶化抑制剤および／または水分保持添加剤としての請求項21または22記載の使用。

【請求項23】 粘度調節剤としての請求項21または22記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタおよび水溶性または水に分散性のポリマー塩、該ポリマーの使用ならびに該ポリマーを含有する組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧品において、フィルム形成特性を有するポリマーは、毛髪の構造をセットし、形状付けし、改善するのに使用される。これらのヘアトリートメント組成物は、一般にアルコール中またはアルコールおよび水の混合物中のフィルム形成剤の溶液を含有する。

【0003】ヘアトリートメント組成物、特にヘアセッティング組成物は、一般に水性-アルコール性溶液の形で毛髪上に噴霧される。溶剤が蒸発した後に、毛髪は残留するポリマーにより複数の接触点で所望の形状に保持される。ポリマーは一方では、毛髪から洗い流されうるように十分に親水性であるべきであるが、しかしポリマーは他方では、ポリマーで処理された毛髪が、高い大気湿度でさえもその形状を保持し、かつ互いに粘着しないように疎水性であるべきである。また、できるだけ大いに有効なヘアセッティング作用を得るために、相対的に高い分子量および相対的に高いガラス転移温度（少なくとも $10^{\circ}C$ ）を有するポリマーを使用することが望まれる。

【0004】ヘアトリートメント組成物に対する別の現在の要求は、例えば毛髪が特に生まれつき、殊に強いおよび／または黒い場合でさえも、この組成物が毛髪のフレキシビリティ、自然な外観および光沢を与えるべきである。

【0005】ヘアセッティング組成物を配合する場合に更に考慮されることは、大気中への揮発性有機化合物（VOC）の放出を抑制する環境的調節のために、アルコールおよび噴射剤の含量を低下させる必要があることである。

【0006】化粧品中に水溶性または分散性のポリウレタンを使用することは公知である。従って、例えばこのポリウレタンはフィルム形成特性、および一般に水／エタノール中での低い粘度を有するので、これらは毛髪用化粧品における使用、例えば低溶剤ヘアスプレーの配合に適している。

【0007】ドイツ連邦共和国特許出願公開第4225045号明細書および国際特許出願公表第94/03515号明細書には、ヘアセッティング剤として水溶性または水に分散性のアニオン性ポリウレタンの使用が記載されている。

【0008】これらのポリウレタン中に存在する酸基は、少なくとも1つの塩基で中和することにより相応する塩に変換されてよい。このためには、低分子量のアミン、例えば2-アミノ-2-メチルプロパノール、ジエチルアミノプロピルアミンおよびトリイソプロパノールアミンが使用される。

【0009】欧州特許出願公開第619111号明細書には、毛髪定着性組成物における有機ジイソシアネート、ジオールおよび2, 2-ヒドロキシメチル置換カルボキシレート为基础としたポリウレタンの使用が記載されている。ここで、少なくとも一部のカルボキシル基が

有機または無機の低分子量塩基で中和される。

【0010】ドイツ連邦共和国特許出願公開第19541658号明細書には、末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマー、および遊離アミノ基を有するタンパクの水溶性または水に分散性のグラフトポリマーが記載されている。

【0011】欧州特許出願公開第636361号明細書には、化粧品的に相容性の担持剤中に、少なくとも1つのポリシロキサン単位および／またはアニオン性基またはカチオン性基を有するポリウレタンおよび／またはポリウレアを含有する重縮合物を基礎とした少なくとも1つの擬似ラテックスを含有する化粧品が記載されている。ここで使用される中和剤は、無機塩基、低分子量アミンおよびアミノアルコール、無機酸および低分子量カルボン酸である。国際特許出願公表第97/25021号明細書は、類似の開示内容を有する。これらのフィルム形成剤の洗い流しは不十分である。その上、これらは高いシロキサン含量を有するので、これらはヘアポリマーに必要なセッティング作用を有しない。

【0012】ドイツ連邦共和国特許出願公開第19541329号明細書および国際特許出願公表第97/17052号明細書には、水中または水／アルコール混合物中に溶解するかまたは分散可能なヘアセッティングポリマー、付加的に水溶性または水に分散性のシロキサン含有塩を含有するヘアトリートメント組成物が記載されている。これらのシロキサン含有塩、非シロキサン含有ヘアセッティングポリマーおよびシリコンオイルを基礎としたヘアスプレー製剤は、極めてスムーズなフィルムをもたらす。

【0013】ドイツ連邦共和国特許出願公開第19541326号明細書および国際特許出願公表第97/17386号明細書には、末端酸基を有する水溶性または水に分散性のポリウレタン、その製造およびその使用が記載されている。ここで、末端イソシアネート基を有する水溶性または水に分散性のポリウレタンプレポリマーは、アミノスルホン酸またはアミノカルボン酸、殊にタウリン、アスパラギン酸およびグルタミン酸と反応される。

【0014】ドイツ連邦共和国特許出願公開第19709277号明細書は、中和された形で、水溶性または水に分散性のカルボキシル含有ポリマー0.5～15質量%を含有するポリシロキサン含有ヘアセッティング組成物に関する。ここで使用される中和剤は、アルカリ金属炭酸塩、アンモニア、および最も長い炭素鎖中に多くとも3個の炭素原子を有するアミンおよびアミノアルコールである。

【0015】上記の文書には、ポリマーカチオンおよびポリマーアニオンのポリマー塩が全く記載されておらず、その際、ポリウレアまたはポリウレタンはポリマーアニオンおよび／またはポリマーカチオンである。上記

のポリウレタンは、これらのフレキシビリティ、ひいては毛髪に付与する柔軟性(suppleness)に関連して改善を必要とするフィルムをまねく。

【0016】ヘアケア組成物中で、 α 、 β -エチレン系不飽和モノカルボン酸および／またはジカルボン酸を基礎としたコポリマーを使用することは公知である。

【0017】英国特許第1321836号明細書には、共重合された形で、不飽和ジカルボン酸およびビニルモノマーまたはビニリデンモノマーを含有するコポリマーを基礎としたヘアセッティング組成物が記載されている。カルボキシル基の5～20質量%は、第一 $C_4 \sim C_{16}$ -アミンで中和されている。

【0018】ドイツ連邦共和国特許出願公開第2917504号明細書には、少なくとも1つの不飽和モノカルボン酸および少なくとも1つのビニルモノマーまたはビニリデンモノマーからなるコポリマーを基礎としたエアロゾルヘアスプレーが記載されている。ここで、カルボキシル基の少なくとも7～100%は中和されており、その際、長鎖の第一アミン、第二アミンおよび／または第三アミンの少なくとも半分は、最も長い鎖中に8～20個の炭素原子を有する。

【0019】国際特許出願公表第89/12438号明細書には、アミドアミン、N-エトキシル化アミンおよびエーテルアミンから選択される長鎖のアミンで少なくとも40モル%まで中和されているカルボキシル基を有するヘアポリマーを基礎としたヘアセッティング組成物が記載されている。

【0020】脂肪アミンまたはエトキシル化脂肪酸で中和されているカルボキシル基を有する上記のポリアクリレートは、徹底的に低下したセット作用を有する軟質で粘着性フィルムをまねく。従って、これらのポリマーは、ヘアセッティング剤としての使用に極めて制限されて適しているにすぎない。

【0021】特開昭46-27480号公報には、共重合された形で不飽和カルボン酸を含有するコポリマーのアミン塩溶液を基礎としたヘアトリートメント組成物が記載されている。

【0022】特開平03-206023号公報には、共重合された形で、a) アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸またはその混合物6～35質量%、b) 少なくとも1つの $C_{10} \sim C_{18}$ -アルキル(メタ)アクリレート15～50質量%、c) 少なくとも1つの $C_4 \sim C_8$ -アルキル(メタ)アクリレート15～50質量%およびd) 少なくとも1つの他の疎水性ビニルモノマー0～25質量%を含有するヘアトリートメント組成物のためのポリマー樹脂が記載されている。生じたコポリマーは、アンモニア、モルホリン、イソプロパノールアミンおよびアミノエチルプロパンジオールから選択される塩基で中和される。

【0023】特開平03-206024号公報には、付

加的にN-アルキル置換アクリルアミド5〜50質量%を含有する特開平03-206023号公報のものに類似したヘアセッティングポリマーが記載されている。双方の文書に記載されているヘアセッティングポリマーは、高い含量の疎水性モノマーを有する。従って、これらの洗い流しは、改善が必要である。

【0024】ドイツ連邦共和国特許出願公開第3901325号明細書および同第4214305号明細書には、フィルム形成剤として、 α -ブチル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸を基礎としたコポリマーを含有するヘアセッティング組成物が記載されており、その際、コポリマーのカルボキシル基は、アミンにより部分的にまたは完全に中和されている。ここで、アミンは、モノアルカノールアミン、ジアルカノールアミンまたはトリアルカノールアミン、アルカンジオールアミンまたは第一アルキルアミン、第二アルキルアミンまたは第三アルキルアミンから選択される。これらのポリアクリレートを基礎としたフィルムは、一般に硬質であり、フレキシビリティを示さず、殊にこれらのヘアセッティング作用に関連して改善を必要とする。

【0025】ドイツ連邦共和国特許出願公開第19709277号明細書には、カルボキシル含有ポリマー、第一アミノ基、第二アミノ基または第三アミノ基を有するポリシロキサンおよび低分子量の中和剤を基礎としたポリシロキサン含有ヘアセッティング組成物が記載されている。ヘアセッティング組成物中で更に官能化されていないシロキサンジアミンの使用は、洗い流すのが困難である架橋生成物をまねく。劣悪な接着性のために、これらの製剤のセット作用は改善を必要とする。

【0026】米国特許第4761273号明細書は、アニオン性ポリマーおよびカチオン性ポリマーの混合物に関するものであり、その際、アニオン性ポリマーは、ポリアクリレートまたはその誘導体であり、かつカチオン性ポリマーは、ポリアミンまたはその誘導体である。これらのポリマー塩は軟質であり、本発明によるものよりも粘着性である。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ポリマーを提供することである。このポリマーは、化粧品として、または化粧品、殊にヘアトリートメント組成物における使用に適しているべきである。有利に、このポリマーは良好なフレキシブルな性質を有するフィルムを形成すべきであり、かつこのポリマーを基礎としたヘアトリートメント組成物が毛髪に弾性を付与するように、粘着性を有しないべきである。本発明によるポリマーは、毛髪に特別な性質：自然な保持、良好な相容性、良好な感触および柔軟性を付与すべきである。これは、殊に、ヘアスプレー製剤用のポリマーの場合である。USAおよびアジアにおける特別な種類の毛髪には、増大したフレキシビリティを有するポリマーが望ましい。

【0028】

【課題を解決するための手段】意外なことに、この課題は特別なポリウレアおよび水溶性または水に分散性のポリマー塩により達成されることが見出された。

【0029】従って、本発明は、

a) 基- $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n-(\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-)_m$

〔この場合、アルキレンオキシド単位の順序は任意であり、かつmおよびnは互いに独立して0～50の整数であり、m+nは5～60である〕を有するジアミンおよび

b) 少なくとも1つのアミノ含有ポリシロキサンまたはヒドロキシル含有ポリシロキサンおよび

c) 少なくとも1つのジイソシアネートおよび

d) 場合により、少なくとも1つのイオノゲン基を有するジアミン、トリアミンもしくはテトラアミンまたはポリアミンおよび

e) 場合により、分子量60～6000g/モルを有する1つまたはそれ以上のジアミンから構成され、その際、ポリウレアは、少なくとも1つのイオノゲン基またはイオン性基を有する、ポリウレアに関する。

【0030】少なくとも1つの遊離アミン基を有するポリウレアが好ましい。

【0031】その上、本発明は、上記のポリウレアの製造方法に関するものであり、その際、重合は、アルコール中または水／アルコール溶液中で、50℃未満または50℃に等しい温度で実施され、かつヒドロキシル含有ポリシロキサンの場合には、成分b)およびc)は、最初に互いに反応される。

【0032】更に、本発明は、化粧品の添加剤としてのフィルム形成助剤としての中和したポリウレアの使用に関する。その上、本発明は、イオン性基またはイオノゲン基を有するポリマーの中和剤としてイオン性基またはイオノゲン基を有するポリウレアの使用に関する。

【0033】本発明は、

A) イオン性基またはイオノゲン基を有するベースポリマーおよび

B) ベースポリマーAのイオン性基またはイオノゲン基を部分的に中和する中和ポリマー、その際、Aのイオノゲン基またはイオン性基は、中和ポリマーBのイオノゲン基の2〜30倍多い頻度である、を含有する水溶性または水に分散性の塩に関する。

【0034】ベースポリマーおよび中和ポリマーの双方は、中和剤を添加することにより、（部分的に）中和されてよい。原則として、これに関連して、ベースポリマーは、中和剤を添加することにより、最初に（部分的に）中和され、ついで中和ポリマーが添加される。中和ポリマーをベースポリマーに添加し、ついで中和剤で中和することも可能である。ベースポリマーで（部分的に）中和し、引続き中和ポリマーを添加するのが特に好ましい。使用される中和剤は、有利に異なる中和剤の混

合物である。

【0035】好ましい実施態様において、ベースポリマーAおよび／または中和ポリマーBは、ポリウレアまたはポリウレタンである。特に好ましい実施態様において、ベースポリマーAおよび／または中和ポリマーBは、請求項1記載のポリウレアである。

【0036】使用されてよい中和剤は次のものである：アニオノゲン基またはイオン性基が過剰に存在する場合には、中和は、アミンまたはアミン混合物（例えばアミノ-2-メチルプロパノールAMP、エチレンジアミン等）および／または塩基（NaOH、KOH等）で実施される。

【0037】有利に、アニオノゲン基を有するポリマーは、少なくとも1つのアミン、有利にヒドロキシル含有アミン、例えばアミノ-2-メチルプロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン、またはジアミン、例えばエチレンジアミン、およびアルカリ金属水酸化物、有利に水酸化カリウムを含有する混合物を用いて中和される。アニオノゲン基を有するポリウレタンは、有利に、更に、少なくとも1つのアミンおよびアミノアルコール、有利に2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを含有する混合物を用いて中和される。

【0038】カチオノゲン基またはカチオン性基が過剰に存在する場合には、中和は、酸または酸混合物（例えば乳酸、リン酸等）で実施される。

【0039】アミン、酸および／または塩基は、有利に化粧品的に相容性である。

【0040】酸価より少ないアミン価が、特に好ましい。

【0041】化粧品的に相容性の酸およびポリ酸は、当業者には公知であり、例えば国際特許出願公表第97/17052号明細書に列挙されており、かつ本明細書中に取り入れられている。化粧品的に相容性のアミンは、同様に当業者に公知であり、また、当該明細書中に列挙されている。

【0042】ベースポリマーAは、

f) 1分子当たり2つ（またはそれ以上の）活性水素原子を有する少なくとも1つの化合物、

g) 1分子当たり2つの活性水素原子を有し、かつ分子量56～300g/molを有する少なくとも1つの化合物、

h) 少なくとも1つのホスフェート、ホスホネート、カルボキシレート、スルフェートおよび／または第三アミンを含有する化合物または1分子当たり2つの活性水素原子を有する遊離酸を含有する前記化合物および

i) 少なくとも1つのジイソシアネートから構成されたポリウレタン、ポリウレアまたはポリ（ウレタン／ウレア）であってよい。

【0043】または、ベースポリマーAは、少なくとも

1つのC₁～C₄-アルキルアクリル酸エステルもしくはC₁～C₄-アルキルメタクリル酸エステルまたはアクリルアミドもしくはメタクリルアミドまたはC₁～C₄-アルキルアクリルアミドもしくはC₁～C₄-アルキルメタクリルアミド、少なくとも1つのCOOH含有モノマーからなるポリアクリレートである。

【0044】エステルまたはアミド65～90質量%およびCOOH含有モノマー10～35質量%を含有するポリアクリレートが好ましい。

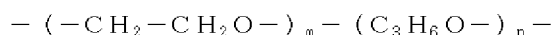
【0045】好ましいエステルは、C₄-アルキルアクリル酸エステルまたはC₄-アルキルメタクリル酸エステルである。

【0046】好ましいアミドは、C₄-アルキルアクリルアミドまたはC₄-アルキルメタクリルアミドである。

【0047】使用される中和ポリマーは、有利に、水で分散可能なフィルム形成ポリマーである。

【0048】更に、本発明は、

j) 1分子当たり少なくとも2つの活性水素原子および分子量56～6000g/molを有する少なくとも1つの化合物または化合物の混合物、その際、少なくとも1つの化合物は次の基：



〔この場合、アルキレンオキシド単位の順序は任意であり、かつmおよびnは互いに独立して0～50の整数であり、m+nの総和は5～60の範囲内にある〕、

-COO⁻、-SO₃⁻または

-N⁺基（四級化アミン）

の1つを有し、

k) 必要に応じて、1分子当たり少なくとも2つの活性水素原子および少なくとも1つのイオノゲン基を有する化合物、

l) 少なくとも1つのアミノ含有ポリ（ジメチルシロキサン）および

m) 少なくとも1つのジイソシアネートから構成され、その際、酸価またはアミン価は60以下である、中和ポリマーBとしてのポリウレタン、ポリ（ウレタン-ウレア）またはポリウレアに関する。

【0049】この中和ポリマー中で、成分は、有利に、j+k+m+nに対して、次の量：

j) 10～90質量%、有利に15～80質量%、

k) 0～20質量%、有利に0～10質量%、

l) 0.1～30質量%、有利に0.3～20質量%、

m) 5～30質量%で存在する。

【0050】本発明の好ましい実施態様において、中和ポリマーは、少なくとも1つのビニルラクタムおよび／または少なくとも1つのビニルアミドおよび少なくとも1つのアミン含有モノマーから構成され、その際、アミン価は1～60である。

【0051】殊に、そのような中和ポリマーは、

a) 少なくとも1つのビニルラクタムおよび／またはビニルアミド、有利にビニルピロリドンおよび／またはビニルカプロラクタム25～80質量％、

b) 少なくとも1つのアミン含有モノマー1～20質量％、

c) C_1 ～ C_4 -アルキルアクリル酸エステルもしくは C_1 ～ C_4 -アルキルメタクリル酸エステルまたはアクリルアミドもしくはメタクリルアミドまたは C_1 ～ C_4 -アルキルアクリルアミドもしくはまたは C_1 ～ C_4 -アルキルメタクリルアミド、有利に相応する C_4 -アルキルエステルおよび C_4 -アルキルアミド0～40質量％から構成されてよく、その際、アミン価は、1～60である。

【0052】更に好ましい実施態様において、中和ポリマーは、少なくとも1つの C_1 ～ C_{18} -アルキルメタクリル酸エステルおよび／または C_1 ～ C_{18} -アルキルメタクリルアミドおよび少なくとも1つのアミン含有モノマーおよび／またはCOOH含有モノマーから構成される。

【0053】また、本発明は、上記のポリマー塩を製造する方法に関するものであり、その際、ベースポリマーは、適した溶剤（水またはアルコール／水）中で、一価の中和剤で部分的に中和され、ついで中和ポリマーが添加される。

【0054】ビニルラクタムを有するポリマーが中和ポリマーとして使用されるポリマー塩の製造法が好ましく、その際、アニオン性またはイオノゲンのベースポリマー（有利にこのものはカルボキシレート基を有する）が有利に約80℃の温度で約1時間、水中またはアルコール／水中で中和され、ついで低分子量アミンで中和される。有機溶剤は、水の添加後に、例えば減圧下の蒸留により除去されてよい。ポリマー塩の水溶液または水性分散液は、ポリマー塩を得るために使用されてよい（例えば噴霧乾燥により）。

【0055】本発明によるポリマー塩は、少なくとも部分的に架橋されている。本明細書中において架橋は、ポリマー（ベースポリマーまたは中和ポリマー）の少なくとも2つの異なるポリマー鎖のアニオン性基と、他のポリマー（中和ポリマーまたはベースポリマー）の少なくとも2つのカチオン性基との間でのイオン結合を介している。

【0056】アミンは、常に、カチオン性基を形成する少なくとも2つの第一アミノ基、第二アミノ基および／または第三アミノ基を有する。

【0057】ポリウレタンを基礎としたベースポリマーの成分f)は、有利に、約300～5000g/モル、有利に約400～4000g/モル、殊に500～3000g/モルの範囲内の数平均分子量を有するポリマーである。使用されてよいポリマーf)は、例えばポリエステルジオール、ポリエーテルオール、ポリアミドジアミン、ポリシロキサンポリオール／ポリアミンおよびそ

の混合物である。ポリエーテルオールは、有利にポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン等、ランダム分布でまたはブロックの形で共重合されたアルキレンオキシド単位を有するエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドからなるコポリマーまたはエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドからなるブロックコポリマーである。また、ポリアルキレンオキシドとアンモニアとのアミノ化により製造されてよい α 、 ω -ジアミノポリエーテルが適している。成分f)として、これらを含むポリエステルジオールおよびその混合物を使用することが好ましい。

【0058】適したポリテトラヒドロフランは、酸性触媒、例えば硫酸またはフルオロ硫酸の存在下にテトラヒドロフランのカチオン重合により製造されてよい。そのような製造方法は、当業者には公知である。

【0059】好ましいポリエステルジオールは、約400～5000、有利に500～3000、殊に600～2000の範囲内の数平均分子量を有する。

【0060】適したポリエステルジオールは、ポリウレタンの製造に通常使用される全てのもの、殊に芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、NaまたはKスルホイソフタル酸等を基礎としたもの、脂肪族ジカルボン酸、例えばアジピン酸またはコハク酸等を基礎としたもの、脂環式ジカルボン酸、例えば1, 2-, 1, 3-または1, 4-シクロヘキサジカルボン酸を基礎としたものである。適したジオールは、殊に脂肪族ジオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサンである。

【0061】芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸および脂肪族ジオールを基礎としたポリエステルジオール、殊に芳香族ジカルボン酸が全ジカルボン酸含量の10～95モル％、殊に40～90モル％からなるもの（残余は脂肪族ジカルボン酸である）が好ましい。

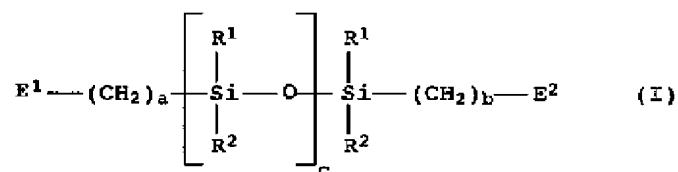
【0062】特に好ましいポリエステルジオールは、フタル酸およびジエチレングリコール、イソフタル酸／アジピン酸および1, 6-ヘキサジオールおよび／またはネオペンチルグリコール、イソフタル酸／アジピン酸および1, 4-ジメチロールシクロヘキサンおよび／またはネオペンチルグリコール、イソフタル酸／アジピン酸および1, 4-ジメチロールシクロヘキサンおよび／またはジメチロールシクロヘキサンおよび／またはジエチレングリコール、アジピン酸および1, 6-ヘキサジオールおよび／またはネオペンチルグリコールおよび／または1, 4-ジメチロールシクロヘキサンおよび／またはジエチレングリコールからなる反応生成物、ポリアミドジアミン、殊にイタコン酸／脂肪族ジアミン、殊

にイタコン酸／ヘキサンジアミン（１，６）のジアミンである。

【００６４】

【化１】

【００６３】ポリシロキサンは、有利に、式Ⅰ



【００６５】〔式中、 R^1 および R^2 は互いに独立して $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -アルキル、ベンジルまたはフェニルであり、 E^1 および E^2 は互いに独立して OH または NHR^3 （この場合、 R^3 は水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキルまたは $\text{C}_5\sim\text{C}_8$ -シクロアルキルである）であり、 a および b は互いに独立して $2\sim 8$ であり、 c は $3\sim 50$ である〕で示される化合物およびその混合物である。

【００６６】アミノ含有ポリシロキサンにおいて、少なくとも E^1 または E^2 は NHR^3 である。

【００６７】ヒドロキシル含有ポリシロキサンにおいて、少なくとも E^1 または E^2 は $-\text{OH}$ である。

【００６８】適したアルキル基は、例えばメチル、エチ

ル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル等である。適したシクロアルキル基は、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等である。

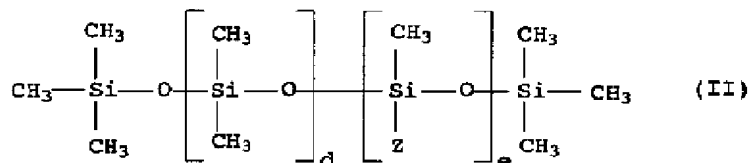
【００６９】有利に、 R^1 および R^2 は双方ともメチルである。

【００７０】これらのポリシロキサンは、有利に、約 $300\sim 5000$ 、有利に $400\sim 3000$ の範囲内の数平均分子量を有する。

【００７１】更に、ポリシロキサンは、有利に、式ⅠⅠ

【化２】

【化２】



【００７３】〔式中、シロキサン単位の順序は任意であり、 d は $5\sim 200$ 、有利に $10\sim 100$ の値であり、 e は $1\sim 20$ 、有利に $2\sim 10$ の値であり、 Z は式 $-(\text{CH}_2)_f-\text{NH}_2$ （この場合、 f は $1\sim 10$ 、有利に $2\sim 6$ の数である）の基であるか、または Z は式 $-(\text{CH}_2)_g-\text{NH}-(\text{CH}_2)_h-\text{NH}_2$ （この場合、 g および h は互いに独立して $0\sim 6$ 、有利に $2\sim 3$ である）の基であるか、または Z は $(\text{CH}_2)_f-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-\text{H}$ （この場合、 $n+m$ は $5\sim 60$ の範囲内にあり、かつ m および n は互いに独立して $0\sim 50$ である）である〕で示される化合物である。

【００７４】これらは、例えばデグッサー・ヒュルス(Degussa-Huels)からのMANおよびMARブランドおよびワッカー(Wacker)からのフィニッシュ(Finish)ブランド、例えばフィニッシュ(Finish)WT 1 270およびワッカー(Wacker)からのベルシル(Belsil) 6031を含む。

【００７５】また、適したポリシロキサンは、欧州特許出願公開第2 278 16号明細書に記載されているポリジメチルシロキサンであり、これにより、これに参考される。

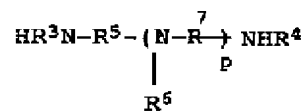
【００７６】適したジアミンは、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、 $1, 4$ -ジアミノブタン、

$1, 5$ -ジアミノペンタンおよび $1, 6$ -ジアミノヘキサンである。

【００７７】適したポリアミンは、次式：

【化３】

【化３】



【００７９】〔式中、 p は $0\sim 4$ の整数であり、 R^3 および R^4 は互いに独立して、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ -アルキルまたは $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ -アルケニルであり、その際、アルキルおよびアルケニル基は、 $-\text{COOY}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ および $-\text{PO}_3\text{Y}$ （この場合、 Y は H 、 Li 、 Na 、 K またはアンモニウムである）から選択される少なくとも１つのイオノゲン基および／またはイオン性基を有してよく、その際、 p が 0 である場合には、基 R^3 または R^4 の少なくとも１つが、少なくとも１つのイオノゲン基および／またはイオン性基を有する $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ -アルキルまたは $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ -アルケニル基であり、 R^5 および R^7 は、 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ -アルキレン基であり、その際、 p が 1 より大きい場合には、基 R^7 は、独立して $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ -アルキレン基から選択され、 R^6 は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキル、

$C_5 \sim C_8$ -シクロアルキル、フェニルまたはフェニル- $C_1 \sim C_4$ -アルキルであり、その際、 p が1より大きい場合には、基 R^6 は独立してこれらの意味から選択される]で示される化合物である。

【0080】上記の式のポリアミンが2つまたはそれ以上の繰り返し単位 $-(N(R^6)-R^7)_p-$ を有する場合には、これらは同一または異なる意味を有してよい。

【0081】有利に、 p は1、2または3、殊に1または2である。

【0082】 p が0である場合には、基 R^3 および R^4 は独立して、有利に、それぞれ少なくとも1つのイオノゲン性および/またはイオン性基を有する $C_1 \sim C_{40}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{40}$ -アルケニル基である。

【0083】有利に R^3 および R^4 は互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、有利に $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、殊に $C_1 \sim C_8$ -アルキルまたは式 $-(CH_2)_{2-6}-SO_3Y$ [この場合、 Y はH、Li、Na、Kまたはアンモニウムである]の基である。

【0084】殊に、 R^3 および R^4 は互いに独立して、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシルである。殊に、 R^3 および R^4 は双方とも水素である。

【0085】有利に、 R^5 は $C_2 \sim C_4$ -アルキレン基である。

【0086】有利に、 R^6 はメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、シクロヘキシル、フェニルまたはベンジルである。

【0087】有利に、 R^7 は $C_2 \sim C_4$ -アルキレン基である。

【0088】使用されるポリアミンは、有利にジエチレントリアミン、 N -メチルジエチレントリアミン、 N -エチルジエチレントリアミン、 N, N, N' 、 N' -テトラメチルジエチレントリアミン、 N, N, N' 、 N' -テトラエチルジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、 N -メチルジプロピレントリアミン、 N -エチルジプロピレントリアミン、 N, N' -ビス(3-アミノプロピル)ブタン-1, 4-ジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンおよびその混合物である。ポリアミンは、特に好ましくは N -メチルジプロピレントリアミンである。

【0089】2つの活性水素原子を有するベースポリマーの成分 g)は、有利にジオール、ジアミン、アミノアルコールまたはその混合物である。これらの化合物の分子量は、約56~300の範囲内にある。所望の場合には、前記化合物の3モル%までは、トリオールまたはトリアミンにより置き換えられていてよい。

【0090】本明細書中では、ジオールを使用するのが

好ましい。使用されてよいジオールは、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメチロール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコールまたはヘキサエチレングリコールおよびその混合物である。ネオペンチルグリコールおよび/またはシクロヘキサジメチロールを使用するのが好ましい。

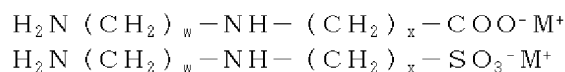
【0091】適したアミノアルコールは、例えば2-アミノエタノール、2-(N -メチルアミノ)エタノール、3-アミノプロパノール、4-アミノブタノール、1-エチルアミノブタン-2-オール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、4-メチル-4-アミノペンタン-2-オール等である。

【0092】適したジアミンは、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタンおよび1, 6-ジアミノヘキサンおよび構造 $R-NH-(CH_2)_{2-3}-NH_2$ [式中、 R は $C_8 \sim C_{22}$ -アルキルまたは $C_8 \sim C_{22}$ -アルケニル基である]の脂肪ジアミンである。

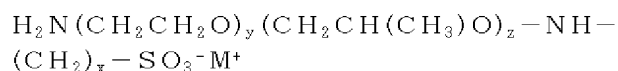
【0093】ベースポリマーの適した化合物 h)は、2つの活性水素原子および1分子当たり少なくとも1つのアニオノゲン基および/またはアニオン性基または1分子当たり少なくとも1つのカチオノゲン基および/またはカチオン性基を有する。

【0094】1分子当たり2つの活性水素原子および少なくとも1つのアニオノゲン基および/またはアニオン性基を有する好ましい化合物は、例えばカルボキシレート基および/またはスルホネート基を有する化合物である。2つの活性水素原子を有する特に好ましい化合物は、2, 2-ヒドロキシメチル置換カルボキシレート、殊にジメチロールプロパン酸およびジメチロールプロパン酸を含有する混合物である。

【0095】使用されてもよい2つの活性水素原子を有する成分は、式



[式中、 w および x は互いに独立して、1~8、殊に1~6の整数であり、 M はLi、NaまたはKである]で示される化合物および式



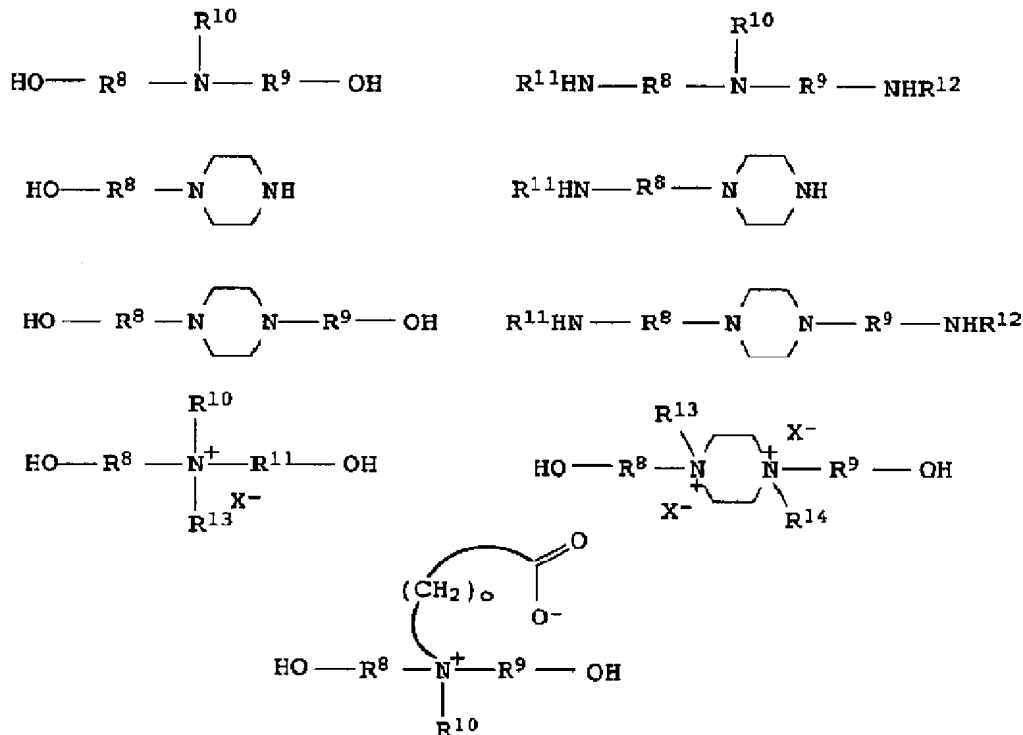
[式中、 w および x は上記で定義されたものであり、 y および z は互いに独立して、0~50の整数であり、その際、2つの変数 y または z の少なくとも1つは0よりも大きい]で示される化合物である。本明細書中でアルキレンオキシド単位の順序は任意である。後記の化合物は、有利に、約400~3000の範囲内の数平均分子量を有する。この種類の適した化合物は、例えばラシヒ(Raschig)からのPolyESP520である。

【0096】所望の場合には、ポリウレタンは、また、イオノゲン基および／またはアニオン性基を有する化合物に加えてまたは前記化合物の代わりに、配合された形で、1分子当たり少なくとも2つの活性水素原子および少なくとも1つのカチオノゲン基および／またはカチオ

ン性基、有利に少なくとも1つの窒素含有基を有する化合物を含有してよい。窒素含有基は、有利に第三アミノ基または第四アンモニウム基である。例えば、式

【0097】

【化4】



【0098】〔式中、 R^8 および R^9 は、同一または異なっていてよく、 $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ -アルキレンであり、 R^{10} 、 R^{13} および R^{14} は、同一または異なっていてよく、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキル、フェニルまたはフェニル- $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -アルキルであり、 R^{11} および R^{12} は、同一または異なっていてよく、Hまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキルであり、 o は1、2または3であり、 X^- は塩素、臭素、ヨウ素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -アルキルスルフェートまたは $\text{SO}_4^{2-}/2$ である〕で示される化合物が好ましい。

【0099】 $\text{N}-(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{-アルキル})$ ジエタノールアミン、例えばメチルジエタノールアミンまたは N -アルキルジアルキレントリアミン、例えば N -メチルジプロピレントリアミンが特に好ましい。

【0100】ジイソシアネート成分(成分c)、i)およびm))は、常用の脂肪族、脂環式および／または芳香族のジイソシアネート、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、トリイレン2,4-ジイソシアネートおよびトリイレン2,6-ジイソシアネートおよびその異性体混合物、 o -、 m -および p -キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびそ

の混合物、殊にイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよび／またはジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。所望の場合には、前記化合物の3モル%までは、トリイソシアネートにより置き換えられてよい。

【0101】ポリウレタンおよびポリウレアの製造に常用であるように、連鎖延長剤を使用することも可能である。適した連鎖延長剤は、例えばヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ネオペンタンジアミンおよび4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである。

【0102】記載されたポリウレタンおよびポリウレアは、有利に、不活性ガス雰囲気下で、不活性溶剤、例えばOH基を含有する化合物の場合にはメチルエチルケトン中で、およびNH基を含有する化合物の場合には水またはアルコール中で、OH基を含有する化合物の場合には30~110℃、有利に40~100℃の温度で、およびNH基を含有する化合物の場合には50℃未満、有利に5℃~30℃で、ジイソシアネートの反応体とジイソシアネートとを反応させることにより得ることができる。この反応は、より高分子量のポリウレタンまたはポリウレアを製造するために、場合により、連鎖延長剤の

存在下に実施されてよい。反応は、殊にOH基を含有する反応体の場合に、触媒、例えば有機スズ化合物、例えばジブチルスズジラウレート、テトラアルキルチタネートを添加することにより促進されることができる。ポリウレタンの製造に常用であるように、有利に、ジイソシアネートの反応体およびジイソシアネート自体は、0.8～1.1のモル比で使用される。

【0103】反応は、ポリウレタンの場合には、溶剤を用いずに、または適した不活性溶剤または溶剤混合物中で実施されてよい。適した溶剤は、非プロトン性極性溶剤、例えばテトラヒドロフラン、酢酸エチル、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドおよび有利にケトン、例えばアセトンおよびメチルエチルケトンである。反応は、有利に不活性ガス雰囲気、例えば窒素下に実施される。その上、反応は、有利に周囲圧力または増大した圧力下に行われる。成分は、有利にジイソシアネートの化合物のNCO当量と他の成分の活性水素原子当量との比は、約0.6:1～1.4:1、有利に0.8:1～1.2:1、殊に0.9:1～1.1:1の範囲内にあるような量で使用される。必要に応じて、依然としてポリウレタン中に存在する任意の遊離イソシアネート基は、引続きアミン、有利にアミノアルコールとの反応により脱活性化されてよい。適したアミンおよびアミノアルコールは、上記のようなもの、有利に2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールまたは第三アミン含有ジアミン、例えばN,N-ジメチルアミノプロピルジアミンである。

【0104】記載されたポリウレタンおよびポリウレアは、これらのイオノゲン基のために、殊に電荷が存在する場合には、通常、簡単にアルコール溶解性または水溶性であるか、乳化剤を用いずに、少なくともアルコールおよび水に分散性である。本明細書中で意図されるアルコールは、殊に短鎖のC₁～C₄-アルカノール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールまたはn-プロパノールである。荷電したカチオン性基は、例えばリン酸またはカルボン酸、例えば乳酸を用いたプロトン化によるか、または、例えばアルキル化剤、例えばC₁～C₄-アルキルハロゲン化物またはC₁～C₄-アルキルスルフェートを用いた四級化により存在する第三アミンの窒素原子からポリウレア中に生成されてよい。そのようなアルキル化剤の例は、塩化エチル、臭化エチル、塩化メチル、臭化メチル、ジメチルスルフェートおよびジエチルスルフェートである。アニオン性基およびアニオノゲン基は、相応するアミン中に存在する。記載された一部のポリウレタンおよびポリウレアは新規の物質であり、更に、本発明はこれらの新規物質に関する。

【0105】それぞれのアミン（中和剤）のアミノ基により異なるベースポリマーA)のアニオノゲン基の中和により、少なくとも一部のポリマー鎖は、塩形成しながら架橋している。

【0106】アニオノゲンベースポリマーの（部分的な）中和に適した中和剤は、中和剤のもとに列挙されている全てのアミンであり；これらはそのつど個々にまたは混合物の形で使用されてよい。また、ベースポリマーのアニオノゲン性基を中和するためには、少なくとも1つのアミンおよび少なくとも1つの他の塩基を含有する混合物を使用することも可能である。ポリマーの中和に適した他の塩基は、アルカリ金属の塩基、例えば水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムおよびアルカリ土類金属の塩基、例えば水酸化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウムまたは炭酸マグネシウム、およびアンモニアおよび対イオンBを形成しないアミンである。

【0107】使用されるベースポリマーが、付加的にカチオノゲン基としてアミノ基を有するポリウレタン、ポリ（ウレタン-ウレア）またはポリウレアである場合には、これらは、酸、例えば乳酸またはリン酸で中和することによるか、または四級化することにより相応するカチオン性基に部分的にまたは完全に交換されていてよい。カチオノゲン基およびアニオノゲン基の双方を有するポリウレタン、ポリ（ウレタン-ウレア）またはポリウレアは、連続して少なくとも1つの酸で中和し、少なくとも1つの塩基で中和し、所望の場合には付加的に四級化されてよい。中和段階の順序は、この場合に一般に任意である。

【0108】所望の場合には、カチオノゲン基は、部分的にまたは完全に四級化されていてよい。四級化は、例えばアルキル化剤、例えばC₁～C₄-アルキルハロゲン化物またはスルフェートを用いて実施されてよい。好ましいアルキル化剤は、塩化エチル、臭化エチル、塩化メチル、臭化メチル、硫酸ジメチルおよび硫酸ジエチルである。

【0109】中和ポリマー中のポリマー塩の割合は、有利に少なくとも約1質量%、殊に少なくとも3質量%である。

【0110】有利に、中和ポリマー中のポリマー塩の割合は、多くとも約50質量%、有利に多くとも約40質量%である。

【0111】本発明による水溶性または水に分散性のポリマー塩は、ポリマー鎖に結合したイオノゲン基および／またはアニオン性基を有するベースポリマーと、少なくとも1つの中和ポリマーとを反応させることにより得ることができる。反応は、有利にベースポリマーの製造直後に実施されてよく、かつ一般に同じ反応容器中で実施される。また、所望の場合には、本発明による塩の製造は、別個に製造されたかまたは商業的に入手可能であるベースポリマーを使用することも可能である。適したポリウレタンは、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第4241118号、同第4225045号および欧州

特許出願公開第0619111号に記載されており、その全体の内容は参考にされる。適したアクリレートコポリマーは、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第3901325号および同第4314305号明細書に記載されており、その全体の内容は参考にされる。反応に適した溶剤は、ポリウレタンの製造のための上記のものである。

【0112】酸基を有するベースポリマーの中和は、塩基または塩基混合物を添加することにより実施されてよい。

【0113】ポリマー塩の製造において、水に混和性の有機溶剤が使用される場合には、これは当業者には公知の常用の方法により、例えば減圧下での蒸留によりその直後に除去されてよい。溶剤を除去する前に、水が付加的にポリマー塩に添加されてよい。水による溶剤の置換は、ポリマー塩の溶液または分散液を与え、これから、所望の場合には、ポリマー塩は、通常の方法で、噴霧乾燥により得てよい。

【0114】ポリマー塩の水溶液または水性分散液のpHは、酸または塩基の添加により調節されてよい。適した酸および塩基は、付加的な中和剤として上記のものである。有利に、アニオン性ポリマー塩のpHは、アルカリ性の範囲内であり、殊に7.5を上回る。カチオン性ポリマー塩のpHは、有利に酸性の範囲内であり、殊に5.5~6.5である。

【0115】本発明によるポリマー塩は、水溶性または水に分散性である。このポリマー塩は、通常、澄明で粘着性を有しないフィルムを形成し、かつ水で極めて簡単に洗い流すことができる。また、有利に、本発明によるポリマー塩は、極めて良好な弾性を有するポリマーを与える。これは、通常、短鎖の中和剤を用いる先行技術から公知のポリウレタンで通常得られる弾性よりも高い。

【0116】本発明のためには、用語「アルキル」および「アルキレン」は、直鎖状または分枝鎖状のアルキルまたはアルキレン基を含む。これらは、有利に直鎖状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{40}$ -アルキルおよび $C_1 \sim C_{40}$ -アルキレン基、特に好ましくは $C_2 \sim C_{30}$ -アルキルおよび $C_2 \sim C_{30}$ -アルキレン基である。

【0117】 $C_1 \sim C_8$ -アルキルは、有利に、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、2-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、2-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチルブチル、2-

エチルブチル、1-エチル-2-メチルプロピル等である。

【0118】 $C_2 \sim C_6$ -アルキレンは、直鎖状または分枝鎖状の $C_2 \sim C_6$ -アルキレン基、有利に $C_2 \sim C_4$ -アルキレン基である。これらは有利に、エチレン、プロピレン、プロパン-1, 3-ジイル、ブタン-1, 4-ジイル、ブタン-1, 3-ジイル、ブタン-1, 2-ジイル、ブタン-2, 3-ジイル、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル、ペンタン-1, 5-ジイル、ペンタン-1, 4-ジイル、ペンタン-1, 3-ジイル、ペンタン-1, 2-ジイル、1-メチルブタン-1, 4-ジイル、2-メチルブタン-1, 4-ジイル、ヘキサ-1, 6-ジイル、ヘキサ-1, 5-ジイル、ヘキサ-1, 4-ジイル、ヘキサ-1, 3-ジイル、ヘキサ-1, 2-ジイル等を含む。

【0119】 $C_6 \sim C_{40}$ -アルケニルは、有利に、モノ不飽和、ジ不飽和またはポリ不飽和されていてよい直鎖状または分枝鎖状のアルケニル基を表す。有利に $C_9 \sim C_{35}$ -アルケニル、特に $C_{10} \sim C_{30}$ -アルケニル、殊に $C_{12} \sim C_{26}$ -アルケニル基である。これらは、殊に、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、リノリル、リノレニル、エラオステアリル等を含む。

【0120】アニオノゲン基は、カルボン酸基および／またはスルホン酸基および／またはホスフェート基および／またはホスホネート基である。

【0121】アニオン性基は、有利にカルボキシレートおよび／またはスルホネート基である。対イオンとして、これらは有利にアルカリ金属、殊にNaまたはKを有するか、アンモニアまたは中和剤として使用されるアミンとは異なる第一アミン、第二アミンまたは第三アミンから誘導されるアンモニウムイオンを有する。

【0122】カチオン性基は、第一アミン、第二アミンおよび殊に第三アミンである。カチオン性基は、アミンのプロトン化生成物および／または四級化生成物であり、有利に、鉍酸、例えば塩酸または硫酸との反応生成物、または四級化剤との反応生成物である。常用のアルキル化剤は、四級化に適している。

【0123】四級化剤は、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキル、フェニル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ -アルキルを導入する。

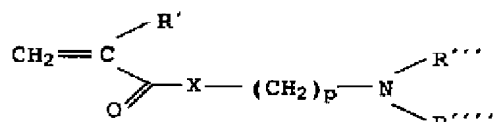
【0124】適した*N*-ビニルアミドは、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニルプロピオンアミド等である。*N*-ビニルホルムアミドを使用するのが好ましい。

【0125】適した*N*-ビニルラクタムおよびその誘導体は、例えば1つまたはそれ以上の $C_1 \sim C_6$ -アルキル置換基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソブ

ロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル等を有してよいものである。これらは、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-6-メチル-2-ピペリジン、N-ビニル-6-エチル-2-ピペリジン、N-ビニル-7-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-7-エチル-2-カプロラクタム等を含む。

【0126】適したアミン含有モノマーは、例えば次式【0127】

【化5】



【0128】〔式中、R'は、H、CH₃であり、Xは、O、NHであり、R''、R'''は、同一または異なり、CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-t-C₄H₉を表してよく、pは1～5である〕のものである。

【0129】特に適したモノマーは次のものである：

-N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート
-N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート
-N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド
-N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド。

【0130】極めて特に適したモノマーは次のものである：

- ・N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート
- ・N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド
- ・N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド。

【0131】適したCOOH含有モノマーは、例えばα-, β-エチレン系不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸およびその混合物である。アクリル酸、メタクリル酸およびその混合物を使用するのが好ましい。

【0132】本発明によるポリマー塩および本発明によるポリウレア(本発明によるポリマーの用語のもとで要約されている)は、毛髪にフレキシビリティを付与するヘアセッティングポリマーとして、またはヘアセッティングポリマーにおける使用に殊に大いに適している。

【0133】本発明によるポリマーは、化粧品学における助剤として適している。従って、更に、本発明は、化粧品において、殊にフィルム形成剤および/または被覆組成物および/またはバインダとして本発明によるポリ

マーの使用に関する。これに関連して、このポリマーの使用は、殊に、ケラチン含有またはケラチン類似の表面、例えば毛髪、皮膚および爪の処置のための化粧品において可能である。これらは、毛髪用化粧品、有利にヘアスプレー、セッティングフォーム、ヘアムース、ヘアゲルおよびシャンプーにおけるセッティングポリマーとして殊に適している。更に、これらは、顔料含有の化粧品、例えば装飾用化粧品において、殊にマスカラおよびアイシャドウにおける使用に殊に適している。また、これらは、スティック状化粧品、例えばデオドラントスティック、メイクアップスティック等の製造に適している。

【0134】また、本発明によるポリマーは、医薬品における助剤として、有利に固体剤形の被覆組成物またはバインダとして適している。従って、更に、本発明は、医薬品における、殊にフィルム形成剤および/または被覆組成物および/またはバインダとしての本発明によるポリマーの使用に関する。従って、上記のポリマーは、錠剤被覆および錠剤バインダとして使用されてよい。

【0135】また、本発明によるポリマーは、有利に、繊維工業、製紙工業、印刷工業、皮革工業および接着剤工業の被覆組成物として、または被覆組成物における使用に適している。

【0136】本発明によるポリマーは、成分として、活性ポリマー、フィルム形成剤、コーティング、バインダ、(共)乳化剤、浸透抑制剤、結晶化抑制剤、水分保持添加剤として適している。

【0137】また、本発明によるポリマーは、粘度調節剤として適している。殊に油含有および水含有の化粧品、例えばクリームまたはローションの場合に、それぞれ油含量および水含量に応じて、本発明によるポリマーを添加することにより目標とする方法で所望の値に粘度を調節することも可能である。

【0138】更に、本発明は、本発明による少なくとも1つのポリマー(=請求項1に記載のポリウレア、またはポリマー塩)を含有する化粧品および/または医薬品に関する。組成物は、一般に本発明によるポリマーを、組成物の全質量に対して約0.2～30質量%、殊に0.5～20質量%の量で含有する。

【0139】本発明による組成物において使用される本発明によるポリマーが、水に分散性である場合には、これらは、通常1～350nm、有利に1～250nmの粒径を有する水性分散液の形で使用されてよい。調製物の固体含量は、通常、約0.2～30質量%、殊に0.5～20質量%、有利に1～12質量%の範囲にある。これらの微小分散液は、一般にそれらの安定化に乳化剤または界面活性剤を必要としない。

【0140】本発明による化粧品は、有利に、ヘアトリートメント組成物、例えばセッティングフォーム、ヘアムース、ヘアゲル、シャンプーの形で、殊にヘアスプレ

一の形であってよい。コンディショニングポリマーまたはセッティングポリマーとしての使用のためには、少なくとも1つのガラス転移温度 T_g 10℃以上、有利に20℃以上を有する本発明によるポリマーを含有する組成物が好ましい。N-メチルピロリドン中の1%濃度溶液を用いたこれらのポリマーのK値(E. Fikentscher, Cellulose Chemie 13 (1932), 第58~64頁により測定)は、有利に、23~90、殊に25~60の範囲内にある。

【0141】本発明によるポリマー塩がシロキサン基を有する場合には、これらのポリマーのシロキサン含量は、配合された成分の全質量に対して、一般に0.05~20質量%である。

【0142】本発明による化粧品は、有利にヘアトリートメント組成物である。これらは、通常、水性分散液の形、またはアルコール性溶液または水性-アルコール性溶液の形である。適したアルコールの例は、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等である。

【0143】更に、本発明によるヘアトリートメント組成物は、一般に常用の化粧品助剤、例えば可塑剤、例えばグリセリンおよびグリコール；保湿剤；香料、界面活性剤、UV吸収剤；染料、安定化剤；相溶性を改善するための薬剤；保存料；および消泡剤を含有してよい。

【0144】本発明による化粧品がヘアスプレーとして処方される場合には、これらは、充分な量の噴射剤、例えば低沸点炭化水素またはエーテル、例えばプロパン、ブタン、イソブタンまたはジメチルエーテルを含有する。使用されてよい他の噴射剤は、圧縮ガス、例えば窒素、空気または二酸化炭素である。従って、噴射剤の量は、不必要にVOC含量を増大させないために低く保持される。一般に、組成物の全質量に対して55質量%以下である。しかしながら、また、85質量%またはそれ以上の高いVOC含量も、所望の場合には可能である。

【0145】また、本発明によるポリマーは、組成物中で他のポリマーと組み合わせて使用されてよい。従って、本発明によるポリマーは、伝統的なヘアトリートメント組成物、殊にヘアセッティング組成物の弾性を改善するのに適している。ついで、これらは極めて良好なフレキシビリティおよび柔軟性を毛髪に付与する。

【0146】そのような他のポリマーは、殊に次のものである：-非イオン性、水溶性または水に分散性のポリマーまたはオリゴマー、例えばポリビニルカプロラクタム、例えばルビスコル・プラス(Luviskol Plus) (BASF) またはポリビニルピロリドンおよびそれと殊にビニルエステル、例えばビニルアセテートとのコポリマー、例えばルビスコル(Luviskol) VA37 (BASF)；ポリアミド、例えばイタコン酸および脂肪族ジアミンを基礎としたもの；-両性または双性イオン性のポ

リマー、例えば、名称アムホメル(Amphomer) (登録商標) (National Starch) のもとに入手可能なオクチルアクリルアミド/メチルメタクリレート/モープチルアミノエチルメタクリレート/2-ヒドロキシプロピルメタクリレートコポリマー、および例えばドイツ連邦共和国特許第3929973号、同第2150557号、同第2817369号および3708451号明細書に開示されているような双性イオン性ポリマー。アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド/アクリル酸またはメタクリル酸のコポリマーおよびそのアルカリ金属およびアンモニウム塩は、好ましい双性イオン性ポリマーである。他の適した双性イオン性ポリマーは、名称アメセッテ(Amersette) (登録商標) (AMERCHO L) のもとで入手可能であるメタクリルエチルベタイン/メタクリレートコポリマー、およびヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートおよびアクリル酸のコポリマー(Jordapon(登録商標))である；-アニオン性ポリマー、例えばビニルアセテート/クロトン酸コポリマー、例えば名称レシン(Resyn) (登録商標) (NATIONAL STARCH)、ルビセット(Luviset) (登録商標) (BASF) およびガフセット(Gafset) (登録商標) (GAF) のもとで販売されているもの、ビニルピロリドン/ビニルアセテートコポリマー、例えば名称ルビフレックス(Luviflex) (登録商標) (BASF) のもとで入手可能なもの。好ましいポリマーは、例えば名称ルビフレックス(Luviflex) (登録商標) VBM-35 (BASF) のもとで入手可能なビニルピロリドン/アクリレートターポリマーである。例えば名称ウルトラホールド(Ultrahold) (登録商標) ストロング (BASF) およびルビメル(Luvimer) (登録商標) (BASF、モープチルアクリレート、エチルアクリレートおよびメタクリル酸からなるターポリマー) のもとで販売されているアクリル酸/エチルアクリレート/N-モープチルアクリルアミドターポリマー、スルホン酸ナトリウム含有アミドまたはスルホン酸ナトリウム含有ポリエステル、または-カチオン性(四級化)ポリマー、例えばN-ビニルラクタムおよびその誘導体(N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等)を基礎としたカチオン性ポリアクリレートコポリマー、および常用のカチオン性ヘアコンディショニングポリマー、例えばルビクワト(Luququat) (登録商標) (ビニルピロリドンおよびビニルイミダゾリウムメソクロリドからなるコポリマー)、ルビクワト(Luququat) (登録商標) ホールド(四級化N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルカプロラクタムからなるコポリマー)、メルクワト(Merquat) (登録商標) (ジメチルジアリルアンモニウムクロリドを基礎としたポリマー)、ガフクワト(Gafquat) (登録商標) (ポリビニルピロリドンと四級アンモニウム化合物との反応により形成される四級ポリマ

ー)、ポリマーJ R (カチオン性基を有するヒドロキシエチルセルコース)、ポリクォータニウム (polyquaternium) 等級 (CTFAネーム) 等;

ー非イオン性でシラン含有の水溶性または水に分散性のポリマー、例えばポリエーテルシロキサン、例えばテゴブレン (Tegopren) (登録商標) (Goldschmidt) またはベルシル (Belsil) (登録商標) (Wacker)。

本発明によるポリマーは、アミド含有ポリマーとの混合物で使用されてよい。これらの例は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4 2 2 5 0 4 5号明細書に記載されているポリウレタン、上記のビニルピロリドン/アクリレートターポリマーおよびアクリル酸/エチルアクリレート/ N-ヒープチルアクリルアミドターポリマー (例えばBASFからのUltradhold (登録商標) ストロング)、上記のアミド含有の両性ポリマー (例えばAmphomer (登録商標)) および殊に、少なくとも30質量%のアミド含有モノマー、例えばN-ビニルラクタムの割合を有するコポリマー (例えばBASF社からのLuviskol (登録商標) プラスおよびLuviskol (登録商標) VA37) を含む。

【0147】他のポリマーは、有利に、組成物の全質量に対して10質量%までの量で存在している。

【0148】好ましいヘアトリートメント組成物は次のものを含有する:

ー少なくとも1つの本発明によるポリマー (請求項1記載のポリウレタおよび請求項5に記載のポリマー塩) 0.2~30質量%、殊に0.5~20質量%、有利に1~10質量%、

ー水および水に混和性の溶剤、有利にC₂~C₅-アルコール、殊にエタノールおよびその混合物から選択される溶剤50~99.5質量%、有利に55~99質量%、

ー噴射剤0~70質量%、有利に0.1~50質量%、使用される噴射剤は通常プロパン/ブタン、有利にジメチルエーテルであり、

ー本発明によるポリマーとは異なる少なくとも1つの水溶性または水に分散性のポリマー0~10質量%、有利に0.1~10質量%、

ー少なくとも1つの水溶性または水に分散性のシリコン化合物0~0.5質量%、有利に0.001~2質量%。

【0149】本発明による組成物は、シリコン化合物として、少なくとも1つの非イオン性でシロキサン含有の水溶性または水に分散性のポリマー、殊に、上記のポリエーテルシロキサンから選択されるものを含有してよい。この成分の割合は、一般に、組成物の全質量に対して約0.001~2質量%である。

【0150】本発明による組成物は、付加的な成分として、少なくとも1つの水に不溶性のシリコン、殊にポリジメチルシリコン、例えばゴールドシュミット (Goldschmidt) からのアビル (Abil) (登録商標) 等級を含有し

ていてよい。この成分の割合は、一般に、組成物の全質量に対して約0.0001~0.2質量%、有利に0.001~0.1質量%である。

【0151】本発明による組成物は、場合により、付加的に、消泡剤、例えばシリコンを基礎としたものを含含有してよい。消泡剤の量は、一般に、組成物の全質量に対して約0.001質量%までである。

【0152】上記の成分に加えて、本発明による組成物は、有利に以下の化合物:

ー少なくとも1つの界面活性剤0~40質量%、有利に0.1~35質量%、

ー乳化剤0~5.0質量%、

ー少なくとも1つの塩0~3質量%、有利に0.05~2.5質量%、

ー少なくとも1つの増粘剤0~3質量%、有利に0.05~2.5質量%、

および場合により他の常用の添加剤を含有する。挙げることのできる他の添加剤は、次のものである: 染料、顔料、UV吸収剤 (それぞれ、0~5.0質量%の量で使用されてよい)、保存料および香料。これらは、一般に、そのつど約0~0.2質量%、有利に0.001~0.2質量%の量で存在する。

【0153】全ての述べた質量のデータは、組成物の全質量に関連する。

【0154】本発明による組成物は、一方では該組成物が、毛髪に所望のホールドを付与し、かつポリマーが簡単に洗い流されることができ (再分散性である)、ならびに他方では毛髪は弾性、柔軟性を有し、かつ粘着性を有しないという利点を有する。

【0155】本発明は、以下の、制限されない例に関連して、より詳細に説明されている。

【0156】

【実施例】ポリマーのフレキシビリティの評価を、次のようにして決定した: 幅2~5mmのストリップを、90~140μmの層厚を有する20%濃度のポリマー溶液から打ち抜き、感触、強さおよびフレキシビリティを試験する。粘着性、透明度および洗い流しの試験において、ガラスプレートを試験のためにフィルムで被覆する。

【0157】変法のためには、

ー20%濃度のエタノール性溶液を、PEフィルム上に被覆し、乾燥させて500μmのフィルムを得る

弾性: 脆い (4) / 硬い (3) / 中程度 (2) / 極めて軟らかい (1)

引張強さ: 流動 (4) / 劣悪 (3) / 中程度 (2) / 固い (1)

感触: 粗い、妨げる (4) / 妨げる (3) / 良好 (2) / 柔軟性-スムーズ (1)

ーまたは5%濃度の水性エタノール性溶液をガラスプレート上に被覆してフィルムを得る

粘着性：粘着（４）／僅かに粘着（３）／満足（２）／非粘着（１）

洗い流し：不溶性（４）／不良（３）／充分（２）／澄明（１）

例１～４

中和ポリマーの製造

中和ポリマーを、メチルエチルケトンまたはアセトン中

のジオール成分／ジイソシアネートから加圧下に８０℃で約５時間重合するか、またはジアミン／ジイソシアネートから１０～４０℃の温度でエタノール中で重合する。

【０１５８】例：

【０１５９】

【表１】

	PEG1500	A-Si2122	PEG-DA	MDPTA	Hex-DA	IPDI
1	3	-	-	1	1.2	5
2	3	0.5	-	1	0.7	5
3	-	0.5	3	1	0.7	5
4	-	-	3	1	1.2	5

【０１６０】PEG 1500：ポリエチレングリコール、Mn 約1500（BASF）

A-Si 2122：P（ジメチルシロキサネージアミン）、Mn 約900（テゴマー（Tegomer）、ゴールドシュミット（Goldschmidt））

PEG-DA：O，O'－ビス（２－アミノプロピル）ポリエチレングリコール

800；Mn 約900（フルカ（Fluka））

MDPTA：N－メチルジプロピレントリアミン

Hex-DA：ヘキサレンジアミン（１，６）

IPDI：イソホロンジイソシアネート

例５～９

COOH含有ポリマーのためのポリウレタン（PUR）を基礎としたカチオン性中和ポリマー：

一般的な製造方法：

例７のためには：N₂雰囲気下で、攪拌機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を備えた四つ口フラスコを、エタノール２０g中のイソホロンジイソシアネート８８、

9g（０．４モル）で充填した。約１０℃の温度で、攪拌および氷冷しながら、テゴマー（Tegomer）A-Si 2122（Mn＝900g／モル）90g（０．１モル）およびエタノール３０gの混合物を４０℃以下の温度で滴加した。反応を、攪拌しながら更に３０分間約３０～４０℃で保持した。約１０℃に冷却後、エタノール５０g中のO，O'－ビス（２－アミノプロピル）ポリエーテルグリコール８００ ７０g（０．３モル）；Mn 約900（フルカ（Fluka））およびN－メチルジプロピレントリアミン２．9g（０．０２モル）からなる混合物を添加し、反応温度を約４５℃に上昇させた。ついで、反応混合物をエタノール６００gで希釈した。濾過により澄明な淡黄色の約４０％濃度のエタノール性ポリマー溶液が得られた。

【０１６１】例５，６，８，９ならびに１２および１３の中和ポリマーを同様の方法で製造した。

【０１６２】

【表２】

例	中和 ポリマー	PEG-DA (モル)	MDPTA (モル)	A-Si2122 (モル)	SO ₃ Na- PPG-DA (モル)	MAN 0078 (モル)	IPDI (モル)	AV
5	A	3.5	1	-	-	-	4	約20
6	B	4.0	-	0.5	-	-	4	11.4
7	C	3.0	0.2	1	-	-	4	7.5
8	D	3.0	-	1	0.2	-	4	4.8
9	E	3.5	2-3	-	-	0.2	6	10

【０１６３】PEG-DA：O，O'－ビス（２－アミノプロピル）ポリエチレングリコール８００；Mn 約900（フルカ（Fluka））

MDPTA：N－メチルジプロピレントリアミン

A-Si 2122：P（ジメチルシロキサネージアミン）、Mn 約900（テゴマー（Tegomer）、ゴールドシュミット（Goldschmidt））

SO₃Na-PPG-DA：α，ω－ポリプロピレングリコールジアミン、スルホプロピル化物；Mn 約700（ラシヒ（Raschig））

MAN 00078：ポリ（アミノプロピル）ジメチルシロキサン（ヒュルスシリコーン（Huels Silicone））約

28のアミン価（約4000の分子量を有するジアミンに相当する）

AV：アミン価

IPDI：イソホロンジイソシアネート

例１０

COOH含有ポリマーのためのポリアクリレート（PA）を基礎としたカチオン性中和ポリマー

一般的な製造方法：

例１０のためには：

【０１６４】

【表３】

供給 1:	ビニルピロリドン	59.5 g
	ビニルカプロラクタム	102.0 g
	ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド	8.5 g
供給 2:	エタノール	80.0 g
	ｔ-メチルベルビバレート	0.4 g
供給 3:	エタノール	80.0 g
	ｔ-ブチルベルビバレート	1.6 g
最初の装入:	エタノール	95.0 g
	供給 1	32.0 g
	供給 2	10.0 g

【0165】方法：最初の装入物を、N₂下に3つの供給ユニットを備えた攪拌装置中で、攪拌しながら80℃に加熱した。ついで、最初の供給1および2を開始した。供給1を3時間で計量供給し、供給2を4時間で計量供給した。80℃で5時間、後重合した。無色の40%濃度のエタノール性ポリアクリレート溶液が得られ

た。

【0166】中和ポリマー11を、類似の方法で製造した。

【0167】

【表4】

例	中和ポリマー	VP	vCap	nBA	DMA PMA	AV
10	F	35	60	—	5	16.5
11	G	55	—	40	5	16.5

【0168】VP：ビニルピロリドン

VCap：ビニルカプロラクタム

DMA PMA：ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド

nBA：n-ブチルアクリレート

例12および13

アミノ基含有ポリマーのためのポリウレタン(PUR)を基礎としたアニオン性中和ポリマー：

【0169】

【表5】

例	中和 ポリマー	PEG-DA	A-Si 2122	DMPA	IPDI (モル)	AV
12	H	3.0	—	1	4	15
13	J	2.5	0.5	1	4	15

【0170】A-Si 2122：P（ジメチルシロキサン-ジアミン）、Mn 約900（テゴマー(Tegomer)、ゴールドシュミット(Goldschmidt)）

PEG-DA：O，O'-ビス（2-アミノプロピル）ポリエチレングリコール800；Mn 約900（フルカ(Fluka)）

AV：酸価

DMPA：ジメチロールプロパン酸

IPDI：イソホロンジイソシアネート

例14～16

カチオン性中和ポリマー

【0171】

【表6】

例	中和ポリマー	VP	nBA	TBA	DMA PMA	MAA	ベルシル (Belsil) 6031	AV
14	K	70	—	21	6	3	—	19.8
15	L	—	90	—	5	5	—	16.5
16	M	—	—	70	3	22	5	9.9

【0172】TBA：ｔ-ブチルアクリレート

MAA：メタクリル酸

ベルシル(Belsil) 6031：水溶性エトキシ化シリコーン界面活性剤（ワッカー・ベルシル(Wacker Belsil) DMC 6031）

例17

COOH含有ポリウレタンPUR⁺（ベースポリマーI）の製造

ポリエステル-ジオール／ネオペンチルグリコール／ジメチロールプロパン酸／イソホロンジイソシアネートからのPUR

イソフタル酸／アジピン酸および1，6-ヘキサンジオールからのポリエステル-ジオール500g〔0.5モル〕（Mw=1000g／モル）、ジメチロールプロパン酸（DMPA）201g〔1.5モル〕およびネオペンチルグリコール（NPG）104g〔1モル〕を、攪

拌機、滴下漏斗、温度計、還流冷却器および窒素下に操作するための装置を備えた四つ口フラスコ中で、80℃の温度に加熱しつつ攪拌しながら、メチルエチルケトン370g中に溶解させた。ついでイソホロンジイソシアネート699.3g〔3.15モル〕を滴加し、反応温度が上昇した。ついで反応混合物を混合物のNCO含量が事実上一定のままになるまで還流下に攪拌した。ついで室温に冷却した。反応生成物を40℃未満の温度で2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)/水132.6g〔1.48モル〕で連鎖停止し、90%中和した。ついで溶剤を40℃で減圧下に留去して水性分散液を得た。粉末状ポリウレタンを噴霧乾燥により得ることができる。

【0173】例18

COOH含有ポリウレタンPUR⁻(ベースポリマーI I)の製造

(ポリエステルジオール/ネオペンチルグリコール/ジメチロールプロパン酸/イソホロンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネートからのPUR)イソフタル酸/アジピン酸および1,6-ヘキサジオールからのポリエステルジオール500g〔0.5モル〕、ジメチロールプロパン酸(DMPA)201g〔1.5モル〕およびネオペンチルグリコール(NPG)104g〔1モル〕を、80℃に加熱しながら、攪拌機、滴下漏斗、温度計、還流冷却器および窒素下に操作するための装置を備えた四つ口フラスコ中で、攪拌しながらメチルエチルケトン370g中に溶解させた。すべてのものが溶解すると直ちに、反応混合物を約50℃に冷却した。ついで、イソホロンジイソシアネート444g〔2モル〕およびヘキサメチレンジイソシアネート193.4g〔1.15モル〕の混合物を滴加し、反応温度が上昇した。混合物のNCO含量が事実上一定のままであるまで、反応混合物を還流下に攪拌した。混合物を室温に冷却した。

【0174】反応生成物を、40℃以下の温度で2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)/水132.6g〔1.48モル〕で連鎖停止し、90%中和した。

【0175】ついで溶剤を減圧下に40℃で留去して水性分散液を得た。粉末状ポリウレタンを噴霧乾燥により

得ることができる。

【0176】例19

n-BA/TBA/MAA(40/35/25)からのポリアクリレートの製造

(ベースポリマーI I I)

【0177】

【表7】

供給 1:	n-ブチルアクリレート(nBA)	120.0 g
	t-ブチルアクリレート(TBA)	105.0 g
	メタクリル酸(MAA)	75.0 g
供給 2:	エタノール	100.0 g
	t-ブチルペルピバレート	0.9 g
最初の装入:	供給 1	32.0 g
	供給 2	10.0 g
供給 3:	エタノール	150.0 g
	t-ブチルペルピバレート	1.6 g
供給 4:	エタノール	200.0 g

【0178】方法:4つの供給ユニットを備えた攪拌装置中で、最初の装入を、N₂下に攪拌しながら80℃まで加熱した。ついで、供給1および2を開始し、供給1を3時間にわたり、ついで供給2を4時間にわたり計量供給した。80℃で2時間後重合した。供給3を開始し、80℃で1時間にわたり添加し、ついで80℃で5時間後重合した。冷却の際に供給4で希釈した。

【0179】例20

COOH含有ポリアクリレートPA⁻の製造

(t-ブチルアクリレートおよびメタクリル酸75:25から)この生成物は、例10の一般的な製造方法により製造することができる。

【0180】例21

アミン含有ポリアクリレートPA⁺の製造

(t-ブチルアクリレート、ビニルピロリドンおよびD MAPMA(ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド)(40:45:15)から)この生成物は、例10の一般的な製造方法により製造することができる。

【0181】例22

比較例C1~C5:

【0182】

【表8】

No.		弾性度	引張 強さ	感触	粘着性	洗い 流し	澄明度
C1	ベースポリマー(I) AMPで中和したPU	3	2	2	1-2	1-2	1
C2	ベースポリマー(II) AMPで中和したPU	2	2-3	2-3	2-3	1	1
C3	ベースポリマー(III) AMPで中和したPU	2-3	2-3	2	2-3	1	1
C4	中和ポリマー(C)	2	3	1-2	3-4	2	1
C5	中和ポリマー(G)	2-3	2-3	2	3	1-2	1-2

【0183】本発明による例

【表9】

【0184】

No. *)	ベースポリマー： 中和ポリマー〔質量比〕	弾性度	引張 強さ	感触	粘着性	洗い 流し	澄明度
1	(I) : (A) = [9 : 1]	2	1-2	2	1	1-2	1-2
2	(I) : (B) = [9 : 1]	1-2	2	1	1	1-2	1
3	(I) : (C) = [9 : 1]	1-2	2	1	1	1-2	1
4	(I) : (C) = [8 : 2]	1	2	1	1-2	1	1
5	(I) : (C) = [7 : 3]	1	2-3	1	2	1	1
6	(I) : (D) = [9 : 1]	2	2	1-2	1	1	1
7	(I) : (E) = [9 : 1]	1-2	1-2	1	1	1-2	1
8	(II) : (A) = [9 : 1]	1-2	2	2	2	1	1-2
9	(II) : (B) = [9 : 1]	1	2-3	1-2	1-2	1	1
10	(II) : (C) = [9 : 1]	1	2	1-2	1-2	1	1
11	(II) : (D) = [9 : 1]	1-2	2	1-2	1-2	1	1
12	(II) : (E) = [9 : 1]	1	2	1	1-2	1	1
13	(III) : (A) = [9 : 1]	2	2	2	2	1	1-2
14	(III) : (B) = [9 : 1]	2	2-3	1-2	1-2	1	1
15	(III) : (C) = [9 : 1]	2	2-3	1-2	1-2	1	1

【0185】

【表10】

No. (*)	ベースポリマー： 中和ポリマー(質量比)	弾性度	引張 強さ	感触	粘着性	洗い 流し	透明度
16	(III):(D) = [9 : 1]	2	2-3	1-2	1-2	1	1-2
17	(III):(E) = [9 : 1]	2	2	1-2	1-2	1	1
18	(I):(F) = [7 : 3]	2-3	2	1-2	2	1	1
19	(I):(G) = [7 : 3]	2-3	2	2	1-2	1	1
20	(II):(F) = [8 : 2]	2	2-3	2	2	1	1
21	(II):(G) = [8 : 2]	2	2-3	2	1-2	1	1
22	(II):(G) = [6 : 4]	1-2	2-3	2	1-2	1	1
22a	(I):(K) = [5 : 5]	3	2	1-2	1-2	1	1
22b	(II):(K) = [5 : 5]	2	2	1-2	1-2		1
22c	(II):(K) = [4 : 6]	2	2	1-2	1-2	1	1
22d	(II):(L) = [5 : 5]	1-2	2	1-2	1-2	2-3	2
22e	(II):(N) = [7 : 3]	1-2	2	1-2	1-2	1-2	1

【0186】*) : 全ての生成物を、中和ポリマーおよびアミノ-2-メチルプロパノールでpH 8～9に中和した。

ポリマー塩の製造

【0188】

【表11】

【0187】例23～25

		次のもので中和した						
		乳酸 (DN%)	質量比 *)	質量比 **)	フレキシ ビリティ	ホールド	カール 維持率	洗い 流し
C	PA ²	100	-	-	3-4	1	78	1
23	PA ²	90	9:1		2-3	1	75	1
24	PA ²	90		9:1	2-3	1	77	1
25	PA ²	90		6:2	2	1-2	74	1

【0189】C 比較例：中和剤である乳酸でのみ中和したベースポリマー

PA² モーブチルアクリレート、ビニルピロリドンおよびジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(40:45:15)からのポリアクリレート=例21によるベースポリマー

DN：中和の程度

*) ベースポリマー：中和ポリマー(H)

**) ベースポリマー：中和ポリマー(J)

例26

ヘアセッティングポリマーとしての使用

【0190】

【表12】

エアロゾルヘアスプレー	[%]
ポリマー No. 1-22	3.00
ジメチルエーテル	40.00
エタノール	57.00
他の添加剤：シリコーン, 香料, 消泡剤等	

エアロゾルヘアスプレー	[%]
ポリマー No. 13-22	3.00
プロパン/ブタンガス	40.00
エタノール	57.00
他の添加剤：シリコーン, 香料, 消泡剤等	

VOC 80 エアロゾルヘアスプレー	[%]
ポリマー No. 1-22	5.00
水	15.00
ジメチルエーテル	40.00
エタノール	40.00
他の添加剤：シリコーン, 香料, 消泡剤等	

VOC 55 エアロゾルヘアスプレー	[%]
ポリマー No. 1-12および18-22 および22a-e	3.00
水	42.00
ジメチルエーテル	35.00
エタノール	20.00
他の添加剤：シリコーン, 香料, 消泡剤等	

VOC 55 ハンドポンプスプレー	[%]
ポリマー No. 1-12 および 18-22 および 22a-e	5.00
水	40.00
エタノール	55.00
他の添加剤：シリコーン, 香料, 消泡剤等	

【0191】

【表13】

セッティングフォーム(=ムース)	[%]
ポリマー No. 8-22 および 22a-e (25%濃度の水性溶液)	20.00
クレモフォル(Cremophor) A 25 (セテアレス(Ceteareth) 25/BASF)	0.20
コムベルラン(Comperlan) KD (コカミド(Cocamide) DEA/ヘンケル(Henkel))	0.10
水	69.70
プロパン/ブタン	10.00
他の添加剤：香料, 保存料等	

【0192】製造：秤量し、攪拌しながら溶解させる。
瓶詰めし、噴射剤を添加する。

【0193】
【表14】

コンディショニングシャンプー		[%]
A) テキサポン (Texapon) NSO 28% 濃度 (ナトリウムラウレススルフェート / ヘンケル (Henkel))		50.00
コムペラン (Comperlan) KD (コカミド (Cocamide) DEA / ヘンケル (Henkel))		1.00
ポリマー 22, 22a-e (25% 濃度の水性溶液)		20.00
十分量の香油		
B) 水		27.50
塩化ナトリウム		1.50
十分量の保存料等		

【0194】製造：秤量し、攪拌しながら相AおよびBを別個に溶解させ、かつ混合する。相Bを相Aに攪拌しながらゆっくりと入れる。

【0195】標準的なO/Wクリーム

【0196】

【表15】

油相		[%]
パラフィン油		7.50
セテアレス (Ceteareth)-6 および ステアリルアルコール		3.50
セテアレス (Ceteareth)-25		3.50
セチルアルコール		3.50
グリセリルモノステアレート s.e.		2.50
セテアリールオクタノエート		3.20
メチル-4-ヒドロキシ安息香酸およびプロピル-4-ヒドロキシ安息香酸		(7 : 3)
酢酸トコフェロール		1.00
水相		[%]
ポリマー 1 - 22 および 22a-e		1.50
水		74.60
イミダゾリジニル尿素		0.10

【0197】製造：秤量し、攪拌しながら油相および水相を別個に約80℃の温度で均質化する。水相を油相へ

と攪拌しながらゆっくりと入れる。攪拌しながら室温にゆっくりと冷却する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C O S F	20/10	C O S F	20/10
	20/54		20/54
	26/02		26/02
	26/10		26/10
C O S G	18/10	C O S G	18/10
	18/32		18/32
	18/38		18/38
	18/61		18/61
	18/83		18/83
(72) 発明者	アクセル ザンナー ドイツ連邦共和国 フランケンタール ロ ルシャー リング 2 ツェー	(72) 発明者	ペーター ヘッセル ドイツ連邦共和国 シファールシュタット ビルケンヴェーク 10

【外国語明細書】

1. Title of Invention

Polyureas and water-soluble or water-dispersible polymeric salts

2. Claims

1. A polyurea constructed from:

- a) a diamine which contains a group $-(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{-O-})_m$, where the order of the alkylene oxide units is arbitrary and m and n independently of one another are an integer between 0 and 50, and m+n is between 5 and 60, and
- b) at least one amino-containing or hydroxyl-containing polysiloxane and
- c) at least one diisocyanate, and
- d) optionally a di-, tri- or tetramine or polyamine which contains at least one ionogenic group, and
- e) optionally one or more diamines having a molecular weight of from 60 to 6000 g/mol,

where the polyurea contains at least one ionogenic or ionic group.

- 2. A process for the preparation of polyurea as claimed in claim 1, where the polymerization is carried out in alcohol or water/alcohol solution at a temperature less than or equal to 50°C, and in the case of hydroxyl-containing polysiloxanes the components b) and c) are firstly reacted with one another.
- 3. The use of neutralized polyurea as claimed in claim 1 as film-forming auxiliary or as additive for cosmetic preparations.
- 4. The use of polyurea as claimed in claim 1 having ionic or ionogenic groups as neutralizing polymer for polymers which contain ionic or ionogenic groups.
- 5. A water-soluble or water-dispersible polymeric salt comprising
 - A) a base polymer which contains an ionic or ionogenic group, and

- B) a neutralizing polymer which partially neutralizes the ionic or ionogenic group of the base polymer A, where the ionogenic groups of the base polymer A are more frequent by a factor of from 2 to 30 than the ionogenic groups of the neutralizing polymer B.
6. A water-soluble or water-dispersible polymeric salt as claimed in claim 5, wherein the base polymer A and/or the neutralizing polymer B are a polyurea or polyurethane.
7. A water-soluble or water-dispersible polymeric salt as claimed in at least one of claims 5 and/or 6, wherein the base polymer A and/or the neutralizing polymer B is a polyurea as claimed in claim 1.
8. A polyurethane, poly(urethane-urea) or polyurea as base polymer as claimed in at least one of claims 5 to 7, constructed from:
- f) at least one compound which contains two (or more) active hydrogen atoms per molecule,
 - g) at least one compound which contains two active hydrogen atoms per molecule and has a molecular weight of from 56 to 300 g/mol,
 - h) at least one phosphate-, phosphonate-, COO^- , SO_3^- , and/or tert-amine-containing compound or compounds thereof which contain the free acids that contain two active hydrogen atoms per molecule, and
 - i) at least one diisocyanate.
9. A polyacrylate as base polymer A as claimed in at least one of claims 5 to 7, constructed from:
- at least one $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylacrylic ester or $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylmethacrylic ester or acrylamide or methacrylamide or $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylacrylamide or $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylmethacrylamide,
 - at least one COOH -containing monomer.
10. A neutralizing polymer B as claimed in at least one of claims 5 to 7, which is a film-forming polymer which is dispersible with water.

11. A polyurea as claimed in claim 1 as neutralizing polymer B as claimed in at least one of claims 5 to 7.

12. A polyurethane, poly(urethane-urea) or polyurea as neutralizing polymer B as in at least one of claims 5 to 7, constructed from:

j) at least one compound or a mixture of compounds carrying at least two active hydrogen atoms per molecule and having a molecular weight of from 56 to 6000 g/mol, where at least one compound contains one of the following groups:

$-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-})_m\text{-(C}_3\text{H}_6\text{O-})_n\text{-}$, where the order of the alkylene oxide units is arbitrary, and m and n independently of one another are an integer from 0 to 50, and the sum $m + n$ is in the range from 5 to 60,

-COO^- , -SO_3^- or

-N^+ group-(quaternized amines),

k) if necessary a compound having at least two active hydrogen atoms per molecule and at least one ionogenic group,

l) at least one amino-containing poly(dimethylsiloxane) and

m) at least one diisocyanate,

where the acid value or amine value is not greater than 60.

13. A neutralizing polymer as claimed in claim 12, where the components are present in the following amounts:

j) 10 to 90% by weight

k) 0 to 20% by weight

l) 0.1 to 30% by weight

m) 5 to 30% by weight, based on $j+k+l+m$.

14. A neutralizing polymer B as claimed in at least one of claims 5 to 7, constructed from at least one vinyl lactam and/or at least one vinylamide and at least one amine-containing monomer, where the amine value is between 1 and 60.

15. A neutralizing polymer B as claimed in at least one of claims 5 to 7, constructed from at least one C₁-C₁₈-alkylmethacrylic ester and/or C₁-C₁₈-alkylmethacrylamide and at least one amine-containing and/or COOH-containing monomer.
16. A process for the preparation of polymeric salts as in any of claims 5 to 15, where the base polymer A is partially neutralized in a suitable solvent with a monovalent neutralizing agent, and then the neutralizing polymer B is added.
17. The use of a polymer as claimed in any of the preceding claims, wherein the neutralized product has a glass transition temperature of > 10°C, as setting polymer or as conditioning polymer in hair cosmetics, in particular for hair sprays, hair foams and shampoos.
18. A cosmetic and/or pharmaceutical composition comprising at least one polymer as claimed in any of the preceding claims.
19. A hair-treatment composition comprising
 - 0.5-20 % by weight of a polymer as claimed in any of the preceding claims,
 - 50-99.5 % by weight of a solvent,
 - 0-70 % by weight of a propellant,
 - 0-10 % by weight of a commercially available hair polymer,
 - 0-0.5 % by weight of a water-soluble or dispersible silicone compound,
 - 0-40 % by weight of a surfactant,
 - 0-5.0 % by weight of an emulsifier,
 - 0-3.0 % by weight of a salt,
 - 0-3.0 % by weight of a thickener.
20. The use of a polymer as claimed in any of the preceding claims in cosmetic and/or pharmaceutical compositions.
21. The use of a polymer as claimed in any of the preceding claims in the textile, printing, paper, leather, adhesives and agrochemical industry.
22. The use as claimed in claim 21 and/or 22 as constituent, as active polymer, film former, coating, binder, (co)emulsifier, penetration inhibitor, crystallization inhibitor and/or moisture-retention additives.
23. The use as claimed in claim 21 and/or 22 as viscosity regulator.

3. Detailed Explanation of the Invention

The present invention relates to polyureas and water-soluble or water-dispersible polymeric salts, to the use of these polymers, and to compositions which comprise these polymers.

In cosmetics, polymers with film-forming properties are used for setting, shaping and improving the structure of hair. These hair-treatment compositions generally comprise a solution of the film former in an alcohol or a mixture of alcohol and water.

Hair-treatment compositions, in particular hair-setting compositions, are generally sprayed onto the hair in the form of aqueous-alcoholic solutions. After the solvent has evaporated, the hair is held in the desired shape at the mutual points of contact by the polymer which remains. The polymers should on the one hand be sufficiently hydrophilic that they can be washed out of the hair, but on the other hand they should be hydrophobic so that the hair treated with the polymers retains its shape even at high atmospheric humidity, and does not stick together. In order to obtain as highly an efficient hair-setting action as possible, it is also desirable to use polymers which have a relatively high molecular weight and a relatively high glass transition temperature (at least 10°C).

A further current demand on hair-treatment compositions is that they should give the hair flexibility, a natural appearance and shine, even, for example, when the hair is by its very nature particularly strong and/or dark.

A further consideration when formulating hair-setting compositions is that, because of the environmental regulations governing the emission of volatile organic compounds (VOC) into the atmosphere, it is necessary to reduce the content of alcohol and propellant.

It is known to use water-soluble or dispersible polyurethanes in cosmetics. Thus, because, for example, they have film-forming properties and, in general, a low viscosity in water/ethanol, they are suitable for use in hair cosmetics, such as, for example, for formulating low-solvent hair sprays.

DE-A-42 25 045 and WO 94/03515 describe the use of water-soluble or water-dispersible anionic polyurethanes as hair-setting agents.

The acid groups present in these polyurethanes can be converted into the corresponding salts by neutralization with at least one base. For this purpose, low molecular weight amines, such as 2-amino-2-methylpropanol, diethylaminopropylamine and triisopropanolamine, are used.

EP-A-619 111 describes the use of polyurethanes based on organic diisocyanates, diols and 2,2-hydroxymethyl-substituted carboxylates in hair fixative compositions. Here, at least some of the carboxyl groups are neutralized with an organic or inorganic low molecular weight base.

DE-A-195 41 658 describes water-soluble or water-dispersible graft polymers of a polyurethane prepolymer having terminal isocyanate groups and a protein containing free amino groups.

EP-A-636 361 describes a cosmetic composition comprising, in a cosmetically compatible carrier, at least one pseudolatex based on a polycondensate which comprises at least one polysiloxane unit and at least one polyurethane and/or polyurea unit having anionic or cationic groups. The neutralizing agents used here are mineral bases, low molecular weight amines and aminoalcohols, mineral acids and low molecular weight carboxylic acids. WO 97/25021 has a similar disclosure content. The wash-off of these film formers is unsatisfactory. In addition, because they have a high siloxane content they do not have the setting action required of a hair polymer.

DE-A-195 41 329 and WO 97/17052 describe hair-treatment compositions comprising a hair-setting polymer which is soluble or dispersible in water or in a water/alcohol mixture, and additionally a water-soluble or -dispersible siloxane-containing salt. Hairspray formulations based on these siloxane-containing salts, a non-siloxane-containing hair-setting polymer and a silicone oil lead to very smooth films.

DE-A-195 41 326 and WO 97/17386 describe water-soluble or water-dispersible polyurethanes having terminal acid groups, their preparation and their use. Here, a water-soluble or -dispersible polyurethane prepolymer having terminal isocyanate groups is reacted with an aminosulfonic acid or aminocarboxylic acid, in particular taurine, aspartic acid and glutamic acid.

DE-A-197 09 277 relates to polysiloxane-containing hair-setting compositions comprising from 0.5 to 15% by weight of carboxyl-containing polymers which, in neutralized form, are water-soluble or water-dispersible. The neutralizing agents used

here are alkali metal carbonates, ammonia and amines and amino alcohols having at most 3 carbon atoms in the longest carbon chain.

None of the abovementioned documents describes polymeric salts of a polymeric cation and a polymeric anion, where polyurea or polyurethane is the polymeric anion and/or the polymeric cation. The polyurethanes described above lead to films which are in need of improvement with regard to their flexibility and thus with regard to the suppleness imparted to the hair.

It is known to use copolymers based on α,β -ethylenically unsaturated mono- and/or dicarboxylic acids in haircare compositions.

GB-A-1 321 836 describes hair-setting compositions based on copolymers which comprise an unsaturated dicarboxylic acid and a vinyl or vinylidene monomer in copolymerized form. From 5 to 20% of the carboxyl groups have been neutralized with primary C_4 - to C_{16} -amines.

DE-A-29 17 504 describes an aerosol hairspray based on a copolymer of at least one unsaturated monocarboxylic acid and at least one vinyl or vinylidene monomer. Here, at least 7 to 100% of the carboxyl groups have been neutralized, at least half of which with a long-chain primary, secondary and/or tertiary amine having from 8 to 20 carbon atoms in the longest chain.

WO 89/12438 describes a hair-setting composition based on a hair polymer containing carboxyl groups which have been neutralized to at least 40 mol% with a long-chain amine chosen from amidoamines, N-ethoxylated amines and ether amines.

The abovementioned polyacrylates having carboxyl groups which have been neutralized with fatty amines or ethoxylated fatty amines lead to soft, tacky films with a drastically reduced setting action. These polymers are therefore of only very limited suitability for use as hair-setting agents.

JP-A-7127480 describes a hair-treatment composition based on an amine salt solution of a copolymer which comprises an unsaturated carboxylic acid in copolymerized form.

JP-A-03206023 describes a polymer resin for hair-treatment compositions which comprises, in copolymerized form, a) 6 to 35% by weight of acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid or a mixture thereof, b) 15 to 50% by weight of at least one C_{10} - to

C₁₈-alkyl (meth)acrylate, c) 15 to 50% by weight of at least one C₄- to C₈-alkyl (meth)acrylate and d) 0 to 25% by weight of at least one other hydrophobic vinyl monomer. The resulting copolymers are neutralized with a base chosen from ammonia, morpholine, isopropanolamine and aminoethylpropanediol.

JP-A-03206024 describes a hair-setting polymer similar to that in JP-A-03206023, which additionally comprises from 5 to 50% by weight of an N-alkyl-substituted acrylamide. The hair-setting polymers described in both of these documents have a high content of hydrophobic monomers. Their wash-off is therefore in need of improvement.

DE-A-39 01 325 and DE-A-42 14 305 describe hair-setting compositions which comprise, as film former, a copolymer based on tert-butyl (meth)acrylate and (meth)acrylic acid, where the carboxyl groups of the copolymers have been partially or completely neutralized by amines. Here, the amines are chosen from mono-, di- or trialkanolamines, alkanediolamines or primary, secondary or tertiary alkylamines. Films based on these polyacrylates are generally hard and do not exhibit flexibility and, particularly with regard to their setting action, are in need of improvement.

DE-A-197 09 277 describes polysiloxane-containing hair setting compositions based on carboxyl-containing polymers, polysiloxanes having primary, secondary or tertiary amino groups, and low molecular weight neutralizing agents. The use of siloxanediamines which have not been further functionalized in hair setting compositions leads to crosslinked products which are difficult to wash out. Because of poor adhesion, the setting action of these formulations is in need of improvement.

US 4761273 relates to mixtures of an anionic and a cationic polymer, where the anionic polymer is a polyacrylate or a derivative thereof, and the cationic polymer is a polyamine or a derivative thereof. These polymer salts are soft and more tacky than those according to the invention.

It is an object of the present invention to provide polymers. These should be suitable as a cosmetic composition, or for use in cosmetic compositions, in particular hair-treatment composition(s). Preferably, they should form films with good flexible properties and should be tack-free so that hair-treatment compositions based thereon impart elasticity to the hair. The polymers according to the invention should impart specific properties to the hair: natural hold, good combability,

good feel and suppleness. This is the case particularly for polymers for hairspray formulations. For certain types of hair in the USA and Asia, polymers with increased flexibility are desired.

Surprisingly we have found that this object is achieved by certain polyureas and water-soluble or water-dispersible polymeric salts.

The present invention therefore relates to a polyurea constructed from:

- a) a diamine which contains a group $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n-(\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-)_m$, where the order of the alkylene oxide units is arbitrary and m and n independently of one another are an integer between 0 and 50, and $m+n$ is between 5 and 60, and
- b) at least one amino-containing or hydroxyl-containing polysiloxane and
- c) at least one diisocyanate, and
- d) optionally a di-, tri- or tetramine or polyamine which contains at least one ionogenic group, and
- e) optionally one or more diamines having a molecular weight of from 60 to 6000 g/mol,

where the polyurea contains at least one ionogenic or ionic group.

Preference is given to polyureas which contain at least one free amine group.

In addition, the invention relates to a process for the preparation of the abovementioned polyureas, where the polymerization is carried out in alcohol or water/alcohol solution at a temperature of less than or equal to 50°C and, in the case of hydroxyl-containing polysiloxane, components b) and c) are firstly reacted with one another.

The invention further relates to the use of neutralized polyurea as film-forming auxiliary as additive for cosmetic preparations. In addition, the invention relates to the use of polyurea having ionic or ionogenic groups as neutralizing agent for polymers which contain ionic or ionogenic groups.

The invention relates to water-soluble or water-dispersible salts comprising

- A) a base polymer which contains an ionic or ionogenic group, and
- B) a neutralizing polymer which partially neutralizes the ionic or ionogenic group of the base polymer A, where the ionogenic or ionic groups of A are more frequent by a factor of from 2 to 30 than the ionogenic groups of the neutralizing polymer B.

Both the base polymer and the neutralizing polymer can be (partially) neutralized by adding neutralizing agents. As a rule, in this connection, the base polymer is firstly (partially) neutralized by adding a neutralizing agent, and then the neutralizing polymer is added. It is also possible to add the neutralizing polymer to the base polymer and then to neutralize with neutralizing agents. Particular preference is given to the (partial) neutralization of the base polymer and the subsequent addition of the neutralizing polymer. The neutralizing agent used is preferably a mixture of different neutralizing agents.

In a preferred embodiment, the base polymer A and/or the neutralizing polymer B is a polyurea or a polyurethane. In a particularly preferred embodiment, the base polymer A and/or the neutralizing polymer B is a polyurea as claimed in claim 1.

Neutralizing agents which can be used are:

If anionogenic or ionic groups are present in excess, neutralization is carried out with an amine or amine mixture (e.g. amino-2-methylpropanol AMP, ethylenediamine etc.) and/or with a base (NaOH, KOH etc.).

Preferably, polymers with anionogenic groups are neutralized using mixtures which contain at least an amine, preferably a hydroxyl-containing amine, such as amino-2-methylpropanol, mono-, di- and triethanolamine, or a diamine, such as ethylenediamine, and an alkali metal hydroxide, preferably potassium hydroxide. Polyurethanes with anionogenic groups are preferably further neutralized using mixtures which contain at least one amine and an amino alcohol, preferably 2-amino-2-methyl-1-propanol.

If cationogenic or cationic groups are present in excess, neutralization is carried out with an acid or acid mixture (e.g. lactic acid, phosphoric acid etc.).

The amines, acids and/or bases are preferably cosmetically compatible.

An amine value of less than the acid number is particularly preferred.

Cosmetically compatible acids and polyacids are known to the person skilled in the art and are listed, for example, in WO 97/17052 and are incorporated herein. Cosmetically compatible amines are likewise known to the person skilled in the art and are also listed in the present application.

The base polymer A can be a polyurethane, polyurea or poly-(urethane/urea) constructed from:

- f) at least one compound which contains two (or more) active hydrogen atoms per molecule,
- g) at least one compound which contains two active hydrogen atoms per molecule and has a molecular weight of from 56 to 300 g/mol,
- h) at least one phosphate-, phosphonate-, carboxylate-, sulfate-, and/or tert-amine-containing compound or compounds thereof which contain the free acids that contain two active hydrogen atoms per molecule, and
- i) at least one diisocyanate.

Or the base polymer A is a polyacrylate constructed from:

at least one C₁-C₄-alkylacrylic ester or C₁-C₄-alkylmethacrylic ester or acrylamide or methacrylamide or C₁-C₄-alkylacrylamide or C₁-C₄-alkylmethacrylamide,

at least one COOH-containing monomer.

Preference is given to polyacrylates comprising 65-90% by weight of ester or amide and 10-35% by weight of COOH-containing monomer.

The preferred esters are C₄-alkylacrylic esters or C₄-alkylmethacrylic ester.

The preferred amides are C₄-alkylacrylamides or C₄-alkylmethacrylamides.

The neutralizing polymer used is preferably a film-forming polymer which is dispersible with water.

The invention further relates to polyurethane, poly(urethane-urea) or polyurea as neutralizing polymer B, constructed from:

- j) at least one compound or a mixture of compounds having at least two active hydrogen atoms per molecule and having a molecular weight of from 56 to 6000 g/mol, where at least one compound contains one of the following groups:

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-$, where the order of the alkylene oxide units is arbitrary, and m and n independently of one another are an integer from 0 to 50, and the sum $m + n$ is in the range from 5 to 60,

$-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$ or

$-\text{N}^+$ group (quaternized amines),

- k) if necessary a compound having at least two active hydrogen atoms per molecule and at least one ionogenic group,
- l) at least one amino-containing poly(dimethylsiloxane) and
- m) at least one diisocyanate,

where the acid value or amine value is not greater than 60.

In this neutralizing polymer, the components are preferably present in the following amounts:

- j) 10 to 90% by weight, preferably 15 to 80% by weight,
- k) 0 to 20% by weight, preferably 0 to 10% by weight,
- l) 0.1 to 30% by weight, preferably 0.3 to 20% by weight,
- m) 5 to 30% by weight,

based on $j+k+l+m$.

In a preferred embodiment of the invention, the neutralizing polymer is constructed from at least one vinyl lactam and/or at least one vinylamide and at least one amine-containing monomer, the amine value being between 1 and 60.

In particular, such a neutralizing polymer can be constructed from:

- a) 25 to 80% by weight of at least one vinyl lactam and/or vinylamide, preferably vinylpyrrolidone and/or vinylcaprolactam,
- b) 1 to 20% by weight of at least one amine-containing monomer,
- c) 0 to 40% by weight of a C₁-C₄-alkylacrylic ester or C₁-C₄-alkylmethacrylic ester or acrylamide or methacrylamide or C₁-C₄-alkylacrylamide or C₁-C₄-alkylmethacrylamide, preferably a corresponding C₄-alkyl ester and C₄-alkylamide,

where the amine value is between 1 and 60.

In a further preferred embodiment, the neutralizing polymer is constructed from at least one C₁-C₁₈-allylmethacrylic ester and/or C₁-C₁₈-alkylmethacrylamide and at least one amine-containing and/or COOH-containing monomer.

The invention also relates to processes for the preparation of the abovementioned polymeric salts, where the base polymer is partially neutralized in a suitable solvent (water or alcohol/water) with a monovalent neutralizing agent, and then the neutralizing polymer is added.

Preference is given to a process for the preparation of a polymeric salt in which a vinyl lactam-carrying polymer is used as neutralizing polymer, where an anionic or ionogenic base polymer (preferably one carrying carboxylate groups) is preferably neutralized at a temperature of about 80°C for about 1 h in water or alcohol/water, and is then neutralized with a low molecular weight amine. The organic solvents can be removed after the addition of water, for example by distillation under reduced pressure. The aqueous solution or dispersion of the polymeric salt can be used to obtain the polymeric salt (e.g. by spray drying).

The polymeric salts according to the invention are at least partially crosslinked. The crosslinking here is via ionic bonding between anionic groups of at least two different polymer chains of a polymer (base or neutralizing polymer) and at least two cationic groups of the other polymer (neutralizing or base polymer).

The amines always have at least two primary, secondary and/or tertiary amino groups which are able to form cationic groups.

Component f) of the base polymer based on polyurethanes is preferably a polymer having a number-average molecular weight in the range from about 300 to 5000, preferably from about 400 to

4000, in particular from 500 to 3000 g/mol. Polymers f) which can be used are, for example, polyester diols, polyetherols, polyamidediamines, polysiloxane polyol/polyamines and mixtures thereof. Polyetherols are preferably polyalkylene glycols, e.g. polyethylene glycols, polypropylene glycols, polytetrahydrofurans etc., copolymers of ethylene oxide and propylene oxide or block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide which contain the copolymerized alkylene oxide units in random distribution or in the form of blocks. Also suitable are α,ω -diamino polyethers, which can be prepared by amination of polyalkylene oxides with ammonia. Preference is given to using polyester-diols and mixtures which contain these as component f).

Suitable polytetrahydrofurans can be prepared by cationic polymerization of tetrahydrofuran in the presence of acidic catalysts such as, for example, sulfuric acid or fluorosulfuric acid. Such preparation processes are known to the person skilled in the art.

Preferred polyester-diols have a number-average molecular weight in the range from about 400 to 5000, preferably 500 to 3000, in particular 600 to 2000.

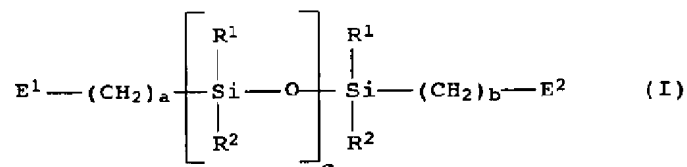
Suitable polyester-diols are all those which are customarily used for the preparation of polyurethanes, in particular those based on aromatic dicarboxylic acids, such as terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, Na or K sulfoisophthalic acid etc., on aliphatic dicarboxylic acids, such as adipic acid or succinic acid etc., and on cycloaliphatic dicarboxylic acids, such as 1,2-, 1,3- or 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid. Suitable diols are particularly aliphatic diols, such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, diethylene glycol, polyethylene glycols, polypropylene glycols, 1,4-dimethylolcyclohexane.

Preference is given to polyester-diols based on aromatic and aliphatic dicarboxylic acids and aliphatic diols, in particular those in which the aromatic dicarboxylic acid makes up from 10 to 95 mol%, in particular from 40 to 90 mol%, of the total dicarboxylic acid content (remainder is aliphatic dicarboxylic acids).

Particularly preferred polyester-diols are the reaction products of phthalic acid and diethylene glycol, isophthalic acid/adipic acid and 1,6-hexanediol and/or neopentyl glycol,

isophthalic acid/adipic acid and 1,4-dimethylolcyclohexane and/or neopentyl glycol,
 isophthalic acid/adipic acid and 1,4-dimethylolcyclohexane and/or dimethylolcyclohexane and/or diethylene glycol,
 adipic acid and 1,6-hexanediol and/or neopentyl glycol and/or 1,4-dimethylolcyclohexane and/or diethylene glycol,
 polyamidediamine, in particular diamine of itaconic acid/
 aliphatic diamines, e.g. itaconic acid/hexanediamine (1,6).

The polysiloxanes are preferably a compound of the formula I



in which

R¹ and R² independently of one another are C₁-C₄-alkyl, benzyl or phenyl,

E¹ and E² independently of one another are OH or NHR³, where R³ is hydrogen, C₁- to C₆-alkyl or C₅- to C₈-cycloalkyl,

a and b independently of one another are from 2 to 8,

c is from 3 to 50,

and mixtures thereof.

In the amino-containing polysiloxanes, at least E¹ or E² is NHR³.

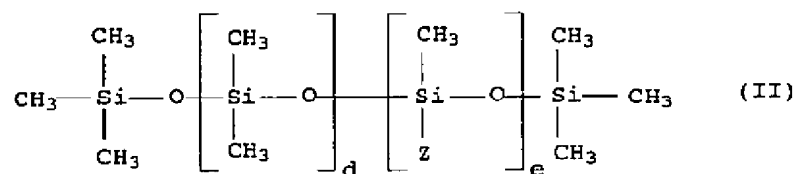
In the hydroxyl-containing polysiloxanes, at least E¹ or E² is -OH.

Suitable alkyl radicals are, for example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, n-pentyl, n-hexyl etc.
 Suitable cycloalkyl radicals are, for example, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl etc.

Preferably, R¹ and R² are both methyl.

These polysiloxanes preferably have a number-average molecular weight in the range from about 300 to 5000, preferably 400 to 3000.

The polysiloxanes are furthermore preferably a compound of the formula II



in which

the order of the siloxane units is arbitrary,

d is a value from 5 to 200, preferably 10 to 100,

e is a value from 1 to 20, preferably from 2 to 10,

Z is a radical of the formula $-(\text{CH}_2)_f-\text{NH}_2$ in which f is a number from 1 to 10, preferably from 2 to 6, or

Z is a radical of the formula $-(\text{CH}_2)_g-\text{NH}-(\text{CH}_2)_h-\text{NH}_2$ in which g and h independently of one another are from 0 to 6, preferably 2 to 3, or

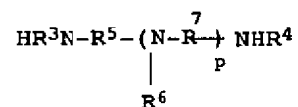
Z is $(\text{CH}_2)_f-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-\text{H}$, in which $n + m$ is in the range between 5 and 60, and m and n independently of one another are between 0 and 50.

These include, for example, the MAN and MAR brands from Degussa-Hüls and the Finish brands from Wacker, e.g. Finish WT 1270 and Belsil 6031 from Wacker.

Suitable polysiloxanes are also the polydimethylsiloxanes described in EP-A-227 816, to which reference is hereby made.

Suitable diamines are, for example, ethylenediamine, propylenediamine 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane and 1,6-diaminohexane.

Suitable polyamines are compounds of the following formula:



in which

- p is an integer from 0 to 4,
 R^3 and R^4 independently of one another are hydrogen, C_1 - to C_{40} -alkyl or C_6 - to C_{40} -alkenyl, where the alkyl and alkenyl radicals can carry at least one ionogenic and/or ionic group which is chosen from $-COOY$, $-SO_3Y$ and $-PO_3Y$, where Y is H, Li, Na, K or ammonium, where, when $p = 0$, at least one of the radicals R^3 or R^4 is a C_1 - to C_{40} -alkyl or C_6 - to C_{40} -alkenyl radical which carries at least one ionogenic and/or ionic group,
 R^5 and R^7 are a C_2 - to C_6 -alkylene radical, where, when p is > 1 , the radicals R^7 are independently chosen from C_2 - to C_6 -alkylene radicals,
 R^6 is C_1 - to C_6 -alkyl, C_5 - to C_8 -cycloalkyl, phenyl or phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, where, when p is > 1 , the radicals R^6 are independently chosen from these meanings.

If the polyamine of the above formula has two or more repeat units $\{N(R^6)-R^7\}_p$, then these can have identical or different meanings.

Preferably, p is 1, 2 or 3, in particular 1 or 2.

When p is 0, then the radicals R^3 and R^4 are independently preferably a C_1 - to C_{40} -alkyl or C_6 - to C_{40} -alkenyl radical, each of which carries at least one ionogenic and/or ionic group.

Preferably, R^3 and R^4 independently of one another are hydrogen, C_1 - to C_{30} -alkyl, preferably C_1 - to C_{12} -alkyl, in particular C_1 - to C_8 -alkyl or a radical of the formula $-(CH_2)_{2-6}-SO_3Y$, where Y is H, Li, Na, K or ammonium.

In particular, R^3 and R^4 independently of one another are hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, n-hexyl. Specifically, R^3 and R^4 are both hydrogen.

Preferably, R^5 is a C_2 - to C_4 -alkylene radical.

Preferably, R^6 is methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, cyclohexyl, phenyl or benzyl.

Preferably, R^7 is a C_2 - to C_4 -alkylene radical.

The polyamine used is preferably diethylenetriamine, N-methyldiethylenetriamine, N-ethyldiethylenetriamine, N,N,N',N'-tetramethyldiethylenetriamine, N,N,N',N'-tetraethyldiethylenetriamine, dipropylenetriamine, N-methyldipropylenetriamine, N-ethyldipropylenetriamine, N,N'-bis(3-aminopropyl)butane-1,4-diamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine and mixtures thereof. The polyamine is particularly preferably N-methyldipropylenetriamine.

Component g) of the base polymer having two active hydrogen atoms is preferably a diol, diamine, amino alcohol, or a mixture thereof. The molecular weight of these compounds is in a range from about 56 to 300. If desired, up to 3 mol% of said compounds can be replaced by triols or triamines.

Preference is given here to using diols. Diols which can be used are, for example, ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, neopentyl glycol, cyclohexanedimethylol, di-, tri-, tetra-, penta- or hexaethylene glycol and mixtures thereof. Preference is given to using neopentyl glycol and/or cyclohexanedimethylol.

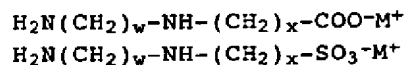
Suitable amino alcohols are, for example, 2-aminoethanol, 2-(N-methylamino)ethanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 1-ethylaminobutan-2-ol, 2-amino-2-methyl-1-propanol, 4-methyl-4-aminopentan-2-ol etc.

Suitable diamines are, for example, ethylenediamine, propylenediamine, 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane and 1,6-diaminohexane, and fatty diamines of the structure $R-NH-(CH_2)_{2-3}-NH_2$ where $R = C_8-C_{22}$ -alkyl or C_8-C_{22} -alkenyl radical.

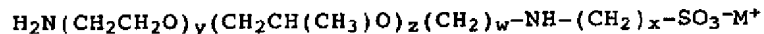
Suitable compounds h) of the base polymer have two active hydrogen atoms and at least one anionogenic and/or anionic group per molecule or at least one cationogenic and/or cationic group per molecule.

Preferred compounds having two active hydrogen atoms and at least one anionogenic and/or anionic group per molecule are, for example, compounds containing carboxylate and/or sulfonate groups. Particularly preferred components containing two active hydrogen atoms are 2,2-hydroxymethyl-substituted carboxylates, in particular dimethylolpropanoic acid and mixtures which contain dimethylolpropanoic acid.

Components containing two active hydrogen atoms which also can be used are compounds of the formula

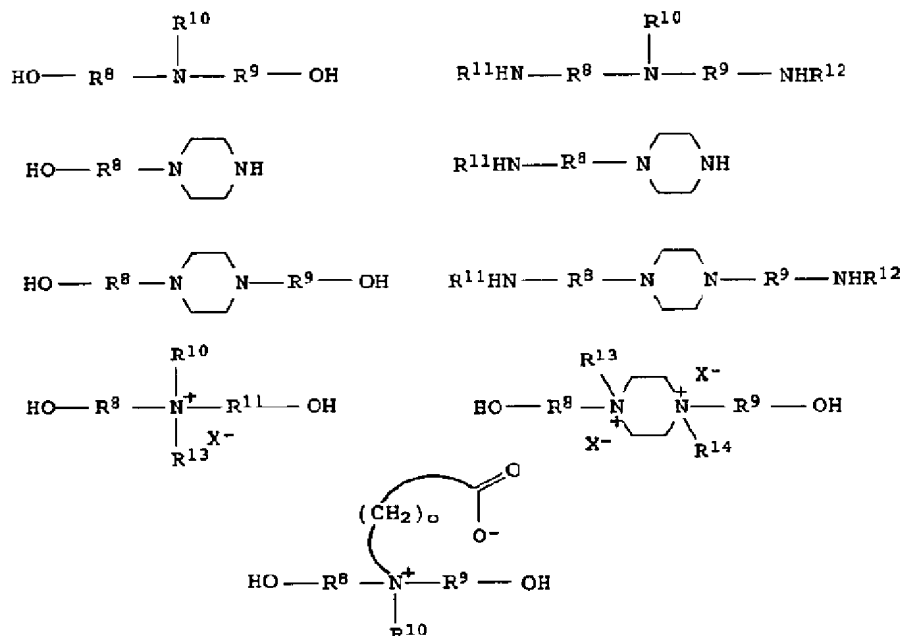


in which w and x independently of one another are an integer from 1 to 8, in particular 1 to 6, and M is Li, Na or K, and compounds of the formula



in which w and x are as defined above, y and z independently of one another are an integer from 0 to 50, where at least one of the two variables y or z is > 0. The order of the alkylene oxide units here is arbitrary. The last-named compounds preferably have a number-average molecular weight in the range from about 400 to 3000. A suitable compound of this type is, for example, Poly ESP 520 from Raschig.

If desired, the polyurethanes can, in addition to or instead of the compounds containing ionogenic and/or anionic groups, also contain, in incorporated form, compounds which have at least two active hydrogen atoms and at least one cationogenic and/or cationic group, preferably at least one nitrogen-containing group, per molecule. The nitrogen-containing group is preferably a tertiary amino group or a quaternary ammonium group. Preference is given, for example, to compounds of the formulae



in which

- R^8 and R^9 , which can be identical or different, are C_2 - C_8 -alkylene,
- R^{10} , R^{13} and R^{14} , which can be identical or different, are C_1 - C_6 -alkyl, phenyl or phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, R^{11} and R^{12} , which can be identical or different, are H or C_1 - C_6 -alkyl, o is 1, 2 or 3, X^- is chloride, bromide, iodide, C_1 - C_6 -alkylsulfate or $\text{SO}_4^{2-}/2$.

Particular preference is given to N-(C_1 - C_6 -alkyl)diethanolamines, such as methyldiethanolamine or N-alkyldialkylenetriamine, such as N-methyldipropylenetriamine.

The diisocyanate component (component c), i) and m)) is a customary aliphatic, cycloaliphatic and/or aromatic diisocyanate, such as tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, methylenediphenyl diisocyanate, tolylene 2,4- and 2,6-diisocyanate and their isomeric mixtures, o-, m- and p-xylylene diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, 1,4-cyclohexylene diisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanate and mixtures thereof, in particular isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate and/or dicyclohexylmethane

diisocyanate. If desired, up to 3 mol% of said compounds can be replaced by triisocyanates.

As is customary for the preparation of polyurethanes and polyureas, it is possible to use chain extenders. Suitable chain extenders are, for example, hexamethylenediamine, piperazine, 1,2-diaminocyclohexane, 1,3-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, neopentanediamine and 4,4'-diaminodicyclohexylmethane.

The polyurethanes and polyureas described are preferably obtainable by reacting the reactants for the diisocyanates with the diisocyanates under an inert-gas atmosphere in an inert solvent, e.g. methyl ethyl ketone in the case of compounds containing OH groups, and water or an alcohol such as ethanol in the case of compounds containing NH groups, at temperatures of from 30°C to 110°C, preferably at 40°C to 100°C in the case of compounds containing OH group and below 50°C, preferably at 5°C to 30°C in the case of compounds containing NH groups. This reaction can optionally be carried out in the presence of chain extenders in order to prepare polyurethanes or polyureas with higher molecular weights. The reaction can be accelerated by adding catalysts such as organotin compounds, e.g. dibutyltin dilaurate, tetraalkyl titanates in particular in the case of reactants containing OH groups. As is customary in the preparation of polyurethanes, the reactants for the diisocyanates and the diisocyanates themselves are expediently used in the molar ratio from 0.8 to 1.1:1.

The reaction can, in the case of polyurethanes, be carried out without solvent or in a suitable inert solvent or solvent mixture. Suitable solvents are aprotic polar solvents, e.g. tetrahydrofuran, ethyl acetate, N-methylpyrrolidone, dimethylformamide and, preferably, ketones, such as acetone and methyl ethyl ketone. The reaction is preferably carried out under an inert-gas atmosphere, such as, for example, under nitrogen. In addition, the reaction preferably takes place at ambient pressure or under increased pressure. The components are preferably used in amounts such that the ratio of NCO equivalent of the compounds of the diisocyanate to equivalent of active hydrogen atom of the other components is in a range from about 0.6:1 to 1.4:1, preferably from 0.8:1 to 1.2:1, in particular from 0.9:1 to 1.1:1. If necessary, any free isocyanate groups which are still present in the polyurethanes can be deactivated by subsequent reaction with amines, preferably aminoalcohols. Suitable amines and aminoalcohols are those mentioned above, preferably

2-amino-2-methyl-1-propanol or tert-amine-containing diamine, such as N,N-dimethylaminopropyldiamine.

The polyurethanes and polyureas described are, because of their ionogenic groups, in particular when charges are present, usually readily alcohol- and water-soluble or at least dispersible in alcohol and water without the assistance of emulsifiers. The alcohols intended here are, in particular, short-chain C₁-C₄-alkanole such as methanol, ethanol, isopropanol or n-propanol. Charged cationic groups can be produced in the polyureas from the tertiary amine nitrogen atoms present either by protonation, e.g. using phosphoric acid or carboxylic acid such as lactic acid, or by quaternization, e.g. using alkylating agents such as C₁- to C₄-alkyl halides or C₁- to C₄-alkyl sulfates. Examples of such alkylating agents are ethyl chloride, ethyl bromide, methyl chloride, methyl bromide, dimethyl sulfate and diethyl sulfate. The anionic or anionogenic groups are present in the corresponding amine. Since some of the polyurethanes and polyureas described are novel substances, the present invention further relates to these novel substances.

By neutralization of anionogenic groups of different base polymers A) by an amino group of each amine (neutralizing agent), at least some of the polymer chains are crosslinked, with salt formation.

Suitable neutralizing agents for the (partial) neutralization of the anionogenic base polymers are all the amines listed under the neutralizing agents; these can be used in each case individually or in the form of mixtures. To neutralize the anionogenic groups of the base polymers, it is also possible to use mixtures which contain at least one amine and at least one other base. Suitable other bases for the neutralization of the polymers are alkali metal bases, such as sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydrogencarbonate, potassium hydrogencarbonate and alkaline earth metal bases, such as calcium hydroxide, calcium oxide, magnesium hydroxide or magnesium carbonate, and ammonia and amines which do not form a counterion B.

If the base polymer used is a polyurethane, poly(urethane-urea) or polyurea which additionally has amino groups as cationogenic groups, then these can be partially or completely converted into the corresponding cationic groups by neutralization with an acid such as lactic acid or phosphoric acid, or by quaternization.

Polyurethanes, poly(urethane-urea) or polyurea which have both cationogenic and anionogenic groups can be successively subjected to neutralization with at least one acid, neutralization with at least one base and if desired additionally quaternization. The order of the neutralization steps is generally arbitrary in this case.

If desired, cationogenic groups can also be partially or completely quaternized. The quaternization can, for example, be carried out using alkylating agents, such as C₁- to C₄-alkyl halides or sulfates. Preferred alkylating agents are ethyl chloride, ethyl bromide, methyl chloride, methyl bromide, dimethyl sulfate and diethyl sulfate.

The proportion of the polymeric salt in the neutralizing polymer is preferably at least about 1% by weight, in particular at least 3% by weight.

Preferably, the proportion of the polymeric salt in the neutralizing polymer is at most about 50% by weight, preferably at most about 40% by weight.

The water-soluble or water-dispersible polymeric salts according to the invention are obtainable by reaction of the base polymers, containing ionogenic and/or anionic groups bonded to the polymer chain, with at least one neutralizing polymer. The reaction can preferably be carried out immediately after the preparation of the base polymers and is generally carried out in the same reaction vessel. If desired, for preparation of the salts according to the invention, it is also possible to use a base polymer which has been prepared separately or which is commercially available. Suitable polyurethanes are described, for example, in DE-A-42 41 118, DE-A-42 25 045 and EP-A 0 619 111, to the entire contents of which reference is made. Suitable acrylate copolymers are described, for example, in DE-A-39 01 325 and DE-A-43 14 305, to the entire contents of which reference is made. Suitable solvents for the reaction are those mentioned above for the preparation of the polyurethanes.

The neutralization of base polymers containing acid groups can be carried out by adding a base or a base mixture.

If, in the preparation of the polymeric salts, a water-miscible organic solvent is used, then this can be removed immediately afterward by customary processes known to the person skilled in the art, e.g. by distillation at reduced pressure. Prior to removing the solvent, water can be additionally added to the

polymeric salt. Replacement of the solvent by water gives a solution or dispersion of the polymeric salt, from which, if desired, the polymeric salt can be obtained in the usual manner, e.g. by spray drying.

The pH of the aqueous solutions or dispersions of the polymeric salts can be adjusted by adding an acid or base. Suitable acids and bases are those mentioned above as additional neutralizing agents. Preferably, the pH for anionic polymeric salts is in the alkaline range, in particular > 7.5 . The pH for cationic polymeric salts is preferably in the acidic range, in particular from 5.5 to 6.5.

The polymeric salts according to the invention are water-soluble or water-dispersible. They generally form clear and tack-free films and can be washed out very easily with water. Advantageously, the polymeric salts according to the invention also give films with very good elasticity. This is generally higher than the elasticity which is usually obtained for polyurethanes known from the prior art using short-chain neutralizing agents.

For the purposes of the present invention, the terms "alkyl" and "alkylene" include straight-chain and branched alkyl or alkylene groups. These are preferably straight-chain or branched, C_1 - to C_{40} - and, particularly preferably, C_2 - to C_{30} -alkyl and alkylene groups.

C_1 - to C_6 -alkyl is preferably methyl, ethyl, isopropyl, n-butyl, 2-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, 2-pentyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-dimethylpropyl, 1,1-dimethylpropyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, n-hexyl, 2-hexyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 1,1-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1-ethyl-2-methylpropyl etc.

C_2 - to C_6 -alkylene stands for straight and branched C_2 - to C_6 -alkylene radicals, preferably C_2 - to C_4 -alkylene radicals. These preferably include ethylene, propylene, propane-1,3-diyl, butane-1,4-diyl, butane-1,3-diyl, butane-1,2-diyl, butane-2,3-diyl, 2-methylpropane-1,3-diyl, pentane-1,5-diyl, pentane-1,4-diyl, pentane-1,3-diyl, pentane-1,2-diyl, 1-methylbutane-1,4-diyl, 2-methylbutane-1,4-diyl,

hexane-1,6-diyl, hexane-1,5-diyl, hexane-1,4-diyl,
hexan-1,3-diyl, hexan-1,2-diyl etc.

C₆- to C₄₀-alkenyl preferably stands for straight and branched alkylene groups which can be mono-, di- or polyunsaturated. It is preferably C₉- to C₃₅-, in particular C₁₀- to C₃₀- and specifically C₁₂- to C₂₆-alkenyl groups. These include, in particular, hexenyl, heptenyl, octenyl, nonenyl, decenyl, undecenyl, dodecenyl, tridecenyl, tetradecenyl, pentadecenyl, hexadecenyl, heptadecenyl, octadecenyl, nonadecenyl, linolyl, linolenyl, elaeostearyl etc.

The anionogenic groups are carboxylic acid groups and/or sulfonic acid groups and/or phosphate and/or phosphonate groups.

The anionic groups are preferably carboxylate and/or sulfonate groups. As counterion, these preferably have an alkali metal, in particular Na or K, or an ammonium ion derived from ammonia or a primary, secondary or tertiary amine which is different to the amines used as neutralizing agents.

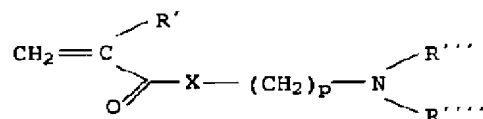
The cationic groups are primary, secondary and, particularly, tertiary amines. Cationic groups are the protonation and/or quaternization product of an amine and, preferably, the product of the reaction with a mineral acid, such as hydrochloric acid or sulfuric acid, or the product of the reaction with a quaternizing agent. The customary alkylating agents are suitable for the quaternization.

The quaternizing agents introduce a C₁-C₆-alkyl, C₅-C₈-cycloalkyl, phenyl, phenyl-C₁-C₄-alkyl.

Suitable N-vinylamides are N-vinylformamide, N-vinylacetamide, N-vinylpropionamide etc. Preference is given to using N-vinylformamide.

Suitable N-vinylactams and derivatives thereof are those which can have, for example, one or more C₁-C₆-alkyl substituents, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl etc. These include, for example, N-vinylpyrrolidone, N-vinylpiperidine, N-vinylcaprolactam, N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-6-methyl-2-piperidine, N-vinyl-6-ethyl-2-piperidine, N-vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc.

Suitable amine-containing monomers are, for example, those of the following formula



where

R' = H, CH₃

X = O, NH

R''', R'''' = are identical or different and can represent
CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -tert-C₄H₉,

p = 1 to 5

Particularly suitable monomers are:

- N,N-Dimethylaminoethyl (meth)acrylate
- N,N-Dimethylaminopropyl (meth)acrylate
- N,N-Dimethylaminoethyl (meth)acrylamide
- N,N-Dimethylaminopropyl (meth)acrylamide.

Very particularly suitable monomers are:

- N,N-Dimethylaminoethyl methacrylate
- N,N-Dimethylaminoethyl methacrylamide
- N,N-Dimethylaminopropyl methacrylamide.

Suitable COOH-containing monomers are, for example, α-,β-ethylenically unsaturated mono- and dicarboxylic acids, such as, for example, acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, crotonic acid and mixtures thereof. Preference is given to using acrylic acid, methacrylic acid and mixtures thereof.

The polymeric salts according to the invention and the polyureas according to the invention (summarized under the term polymers according to the invention) are particularly highly suitable as or in (a) hair-setting polymer(s) which impart flexibility to the hair.

The polymers according to the invention are suitable as auxiliaries in cosmetics. The invention therefore further relates to the use of the polymers according to the invention in cosmetic compositions, in particular as film formers and/or coating compositions and/or binders. In this connection, their use is possible, in particular in cosmetic compositions for the treatment of keratin-containing and keratin-analogous surfaces such as hair, skin and nails. They are particularly suitable for hair cosmetics, preferably as setting polymers in hairsprays, setting foams, hair mousse, hair gel and shampoos. They are furthermore preferably suitable for use in pigment-containing

cosmetic compositions, such as in decorative cosmetics, in particular in mascara and eyeshadows. They are also suitable for the preparation of stick-shaped cosmetic products, such as deodorant sticks, make-up sticks, etc.

The polymers according to the invention are also suitable as auxiliaries in pharmacy, preferably as or in coating composition(s) or binder(s) for solid medicament forms. The invention therefore further relates to the use of the polymers according to the invention in pharmaceutical compositions, in particular as film formers and/or coating compositions and/or binders. Thus, the abovementioned polymers can be used as tablet coatings and tablet binders.

The polymers according to the invention are also preferably suitable for use as or in coating composition(s) for the textile, paper, printing, leather and adhesives industry.

The polymers according to the invention are suitable as constituent, as active polymer, film former, coating, binder, (co)emulsifier, penetration inhibitor, crystallization inhibitor, moisture-retention additives.

The polymers according to the invention are also suitable as viscosity-regulating agents. Particularly in the case of oil- and water-containing cosmetic compositions, such as, for example, creams or lotions, it is possible, depending on the respective oil and water content, to adjust the viscosity to the desired value in a targeted manner by adding the polymers according to the invention.

The invention further relates to a cosmetic and/or pharmaceutical composition which comprises at least one polymer according to the invention (= polyurea as claimed in claim 1 or polymeric salt). The composition generally comprises the polymers according to the invention in an amount in the range from about 0.2 to 30% by weight, in particular from 0.5 to 20% by weight, based on the total weight of the composition.

If the polymers according to the invention used in the compositions according to the invention are water-dispersible, they can be used in the form of aqueous dispersions having particle diameters of customarily from 1 to 350 nm, preferably from 1 to 250 nm. The solids contents of the preparations are usually in a range from about 0.2 to 30, in particular from 0.5 to 20% by weight, preferably from 1 to 12% by weight. These

microdispersions do not generally require emulsifiers or surfactants for their stabilization.

The compositions according to the invention can preferably be in the form of a hair-treatment composition, such as setting foam, hair mousse, hair gel, shampoo and, in particular, in the form of a hairspray. For use as conditioning polymer or setting polymer, preference is given to compositions which comprise the polymers according to the invention which have at least one glass transition temperature $T_g \geq 10^\circ\text{C}$, preferably $\geq 20^\circ\text{C}$. The K value of these polymers (measured in accordance with E. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13 (1932), p. 58-64) using a 1% strength by weight solution in N-methylpyrrolidone is preferably in a range from 23 to 90, in particular from 25 to 60.

If the polymeric salts according to the invention have siloxane groups, then the siloxane content of these polymers is generally from 0.05 to 20% by weight, based on the total weight of the incorporated components.

The cosmetic compositions according to the invention are preferably hair-treatment compositions. These are usually in the form of an aqueous dispersion or in the form of an alcoholic or aqueous-alcoholic solution. Examples of suitable alcohols are ethanol, propanol, isopropanol etc.

Furthermore, the hair-treatment compositions according to the invention can generally comprise customary cosmetic auxiliaries, for example plasticizers, such as glycerol and glycol; emollients; perfumes, surfactants, UV absorbers; dyes, antistatics; agents for improving combability; preservatives; and antifoams.

If the cosmetic compositions according to the invention are formulated as hairspray, they comprise a sufficient amount of a propellant, for example a low-boiling hydrocarbon or ether, such as propane, butane, isobutane or dimethyl ether. Other propellants which can be used are compressed gases, such as nitrogen, air or carbon dioxide. The amount of propellant can thus be kept low, in order not to increase the VOC content unnecessarily. It is then generally no more than 55% by weight, based on the total weight of the composition. However, higher VOC contents of 85% by weight and above are also possible, if desired.

The polymers according to the invention can also be used in combination with other polymers in the compositions. The polymers according to the invention are therefore also suitable for improving the elasticity of traditional hair-treatment compositions, in particular hair-setting compositions. These then impart very good flexibility and suppleness to the hair.

Such other polymers are, in particular:

- nonionic, water-soluble or water-dispersible polymers or oligomers, such as polyvinylcaprolactam, e.g. Luviskol Plus (BASF), or polyvinylpyrrolidone and copolymers thereof, in particular with vinyl esters, such as vinyl acetate, e.g. Luviskol VA 37 (BASF); polyamides, e.g. based on itaconic acid and aliphatic diamines;
- amphoteric or zwitterionic polymers, such as the octylacrylamide/methyl methacrylate/tert-butylaminoethyl methacrylate/2-hydroxypropyl methacrylate copolymers obtainable under the names Amphomer® (National Starch), and zwitterionic polymers, as disclosed, for example, in German Patent Applications DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 and DE 37 08 451. Acrylamidopropyltrimethylammonium chloride/acrylic acid or methacrylic acid copolymers and their alkali metal and ammonium salts are preferred zwitterionic polymers. Other suitable zwitterionic polymers are methacrylethylbetain/methacrylate copolymers, which are available commercially under the name Amersette® (AMERCHOL), and copolymers of hydroxyethyl methacrylate, methyl methacrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate and acrylic acid (Jordapon®);
- anionic polymers, such as vinyl acetate/crotonic acid copolymers, as are sold, for example, under the names Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) and Gafset® (GAF) vinylpyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, obtainable for example under the trade name Luviflex® (BASF). A preferred polymer is the vinylpyrrolidone/acrylate terpolymer obtainable under the name Luviflex® VBM-35 (BASF). Acrylic acid/ethyl acrylate/ N-tert-butylacrylamide terpolymers, which are sold, for example, under the name Ultrahold® strong (BASF), and Luvimer® (BASF, terpolymer of t-butyl acrylate, ethyl acrylate and methacrylic acid), sodium sulfonate-containing amides or sodium sulfonate-containing polyesters, or

- cationic (quaternized) polymers, e.g. cationic polyacrylate copolymers based on N-vinyl lactams and their derivatives (N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam etc.), and customary cationic hair conditioning polymers, e.g. Luviquat® (copolymer of vinylpyrrolidone and vinylimidazolium methochloride), Luviquat® Hold (copolymer of quaternized N-vinylimidazole, N-vinylpyrrolidone and N-vinylcaprolactam), Merquat® (polymer based on dimethyldiallylammonium chloride), Gafquat® (quaternary polymers, which are formed by reaction of polyvinylpyrrolidone with quaternary ammonium compounds), polymer JR (hydroxyethylcellulose with cationic groups), polyquaternium grades (CTFA names) etc.;
- nonionic, siloxane-containing, water-soluble or - dispersible polymers, e.g. polyether siloxanes, such as Tegopren® (Goldschmidt) or Belsil® (Wacker).

The polymers according to the invention can be used in admixture with an amide-containing polymer. Examples thereof include the polyurethanes described in DE-A-42 25 045, the abovedescribed vinylpyrrolidone/acrylate terpolymers and acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butylacrylamide terpolymers (e.g. Ultrahold® strong from BASF AG), the abovementioned amide-containing amphoteric polymers (e.g. Amphomer®) and in particular copolymers which have a proportion of amide-containing monomers, such as N-vinyl lactams, of at least 30% by weight (e.g. Luviskol®plus and Luviskol®VA37 from BASF AG).

The other polymers are preferably present in amounts up to 10% by weight, based on the total weight of the composition.

A preferred hair-treatment composition comprises:

- from 0.2 to 30, in particular from 0.5 to 20% by weight, preferably from 1 to 10% by weight, of at least one polymer according to the invention (polyurea as claimed in claim 1 and polymeric salts as claimed in claim 5),
- from 50 to 99.5% by weight, preferably from 55 to 99% by weight, of a solvent chosen from water and water-miscible solvents, preferably C₂- to C₅-alcohols, in particular ethanol, and mixtures thereof,
- from 0 to 70% by weight, preferably from 0.1 to 50% by weight, of a propellant,

The propellant used is usually propane/butane, preferably dimethyl ether,

- from 0 to 10% by weight, preferably from 0.1 to 10% by weight, of at least one water-soluble or -dispersible polymer which is different from the polymers according to the invention,
- from 0 to 0.5% by weight, preferably from 0.001 to 2% by weight, of at least one water-soluble or water-dispersible silicone compound.

The composition according to the invention can comprise, as silicone compound, at least one nonionic, siloxane-containing, water-soluble or -dispersible polymer, in particular chosen from the abovementioned polyether siloxanes. The proportion of this component is then generally from about 0.001 to 2% by weight, based on the total weight of the composition.

The composition according to the invention can comprise, as additional component, at least one water-insoluble silicone, in particular a polydimethylsiloxane, e.g. the Abil® grades from Goldschmidt. The proportion of this component is then generally from about 0.0001 to 0.2% by weight, preferably from 0.001 to 0.1% by weight, based on the total weight of the composition.

The composition according to the invention can optionally additionally comprise an antifoam, e.g. based on silicone. The amount of the antifoam is then generally up to about 0.001% by weight, based on the total amount of the composition.

In addition to the abovementioned components, the composition according to the invention preferably comprises:

- from 0 to 40% by weight, preferably from 0.1 to 35% by weight, of at least one surfactant,
- from 0 to 5.0% by weight of an emulsifier,
- from 0 to 3% by weight, preferably from 0.05 to 2.5% by weight, of at least one salt,
- from 0 to 3% by weight, preferably from 0.05 to 2.5% by weight, of at least one thickener,

and optionally other customary additives. Other additives which may be mentioned are: dyes, pigments, UV absorbers (each of which can be used in amounts from 0 to 5.0% by weight), and preservatives and perfumes. These are then generally present in each case in an amount of from about 0 to 0.2% by weight, preferably from 0.001 to 0.2% by weight.

All of the stated weight data relate to the total weight of the composition.

The compositions according to the invention have the advantage that, on the one hand, they impart the desired hold to hair and the polymers can be readily washed out (are redispersible), and, on the other hand, the hair remains elastic, supple and tack-free.

The invention is illustrated in more detail by reference to the following, nonlimiting examples.

Examples

The assessment of the flexibility of the polymers was determined as follows:

Strips of from 2 to 5 mm in width are stamped out of a 20% strength polymer solution having a layer thickness of from 90 to 140 μm , and tested for feel, strength and flexibility. In the test for tackiness, clarity and wash-off, a glass plate is coated with the films for the testing.

For the valuation,

- either a 20% strength ethanolic solution is coated onto FE film and dried to give a 500 μm film.
 - elasticity: brittle (4)/hard (3)/moderate (2)/very soft (1)
 - tensile strength: flowing (4)/poor (3)/moderate(2)/solid (1)
 - feel: rough, impeding (4)/impeding(3)/good (2)/supple-smooth (1)
- or a 5% strength aqueous ethanolic solution is coated on glass plates to give films
 - tackiness: tacky (4)/slightly tacky (3)/satisfactory (2)/non-tacky (1)

- wash-off: insoluble (4)/poor (3)/satisfactory (2)/clear (1)

Examples 1 to 4

Preparation of neutralizing polymers

The neutralizing polymer is either polymerized from diol components/diisocyanate in methyl ethyl ketone or acetone under pressure at 80°C for about 5 h, or from diamine/diisocyanate at a temperature of from 10 to 40°C in ethanol.

Example:

	PEG1500	A-Si2122	PEG-DA	MDPTA	Hex-DA	IPDI
1	3	-	-	1	1.2	5
2	3	0.5	-	1	0.7	5
3	-	0.5	3	1	0.7	5
4	-	-	3	1	1.2	5

PEG 1500: polyethylene glycol, $M_n \approx 1500$ (BASF)

A-Si 2122: P(dimethylsiloxane-diamine), $M_n \approx 900$ (Tegomer, Goldschmidt)

PEG-DA: O,O'-bis(2-aminopropyl)polyethylene glycol 800;
 $M_n \approx 900$ (Fluka)

MDPTA: N-methyldipropylenetriamine

Hex-DA: hexanediamine (1,6)

IPDI: isophorone diisocyanate

Examples 5 - 9

Cationic neutralizing polymer based on polyurethane (PUR) for COOH-containing polymers:

General preparation procedures:

For Example 7:

A four-necked flask, which had been fitted under an N_2 atmosphere with a stirrer, dropping funnel, thermometer and reflux condenser, was charged with 88.9 g (0.4 mol) of isophorone diisocyanate in 20 g of ethanol. At a temperature of about 10°C, a mixture of 90 g (0.1 mol) of Tegomer A-Si 2122 ($M_n = 900$ g/mol) and 30 g of ethanol was added dropwise with stirring and ice cooling at a temperature of $\leq 40^\circ\text{C}$. The reaction was maintained at about from 30 to 40°C under stirring for a further 30 minutes. After cooling to about 10°C, a mixture of 70 g (0.3 mol) of O,O'-bis-(2-aminopropyl)polyether glycol 800; $M_n \approx 900$ (Fluka) and 2.9 g (0.02 mol) of N-methyldipropylenetriamine in 50 g of ethanol was added, and the reaction temperature increased to

about 45°C. The reaction mixture was then diluted with 600 g of ethanol. Filtration gave a clear pale yellow approximately 40% strength ethanolic polymer solution.

The neutralization polymers of Examples 5, 6, 8, 9 and also 12 and 13 were prepared in an analogous manner.

Ex.	Neutralizing polymer	PEG-DA (mol)	MDPTA (mol)	A-Si2122 (mol)	SO ₃ Na-PPG-DA (mol)	MAN 0078 (mol)	IPDI (mol)	AV
5	A	3.5	1	-	-	-	4	ca. 20
6	B	4.0	-	0.5	-	-	4	11.4
7	C	3.0	0.2	1	-	-	4	7.5
8	D	3.0	-	1	0.2	-	4	4.8
9	E	3.5	2-3	-	-	0.2	6	10

PEG-DA: O,O'-bis(2-aminopropyl)polyethylene glycol 800;
Mn ≈ 900 (Fluka)

MDPTA: N-methyldipropylenetriamine

A-Si 2122: P(dimethylsiloxane-diamine), Mn ≈ 900
(Tegomer, Goldschmidt)

SO₃Na-PPG-DA: α,ω-polypropylene glycol diamine, sulfopropylated;
Mn ≈ 700 (Raschig)

MAN 00078: poly(aminopropyl)dimethylsiloxane (Hüls Silicone)
amine value of about 28 (corresponds to diamine with
molecular weight of ca. 4000)

AV: amine value

IPDI: isophorone diisocyanate

Example 10

Cationic neutralizing polymer based on polyacrylates (PA) for
COOH-containing polymers:

General preparation procedures:

For Example 10:

Feed 1:	vinylpyrrolidone	59.5 g
	vinylcaprolactam	102.0 g
	dimethylaminopropylmethacrylamide	8.5 g
Feed 2:	ethanol	80.0 g
	t-butylperpivalate	0.4 g
Feed 3:	ethanol	80.0 g
	t-butylperpivalate	1.6 g
Initial charge:	ethanol	95.0 g

	Feed 1	32.0 g
	Feed 2	10.0 g

Method:

Heat the initial charge to 80 °C under N₂ in a stirring apparatus fitted with 3 feed units and with stirring. Then start Feed 1 and 2. Meter in Feed 1 in 3 h, and Feed 2 in 4 h. Afterpolymerize for 5 h at 80°C. Start Feed 3 and add at 80°C in 1 h, and afterpolymerize for 5 h at 80°C. A colorless 40% strength ethanolic polyacrylate solution was obtained.

The neutralizing polymer 11 was prepared in an analogous manner.

Ex.	Neutralizing polymer	VP	VCap	nBA	DMA PMA	AV
10	F	35	60	-	5	16.5
11	G	55	-	40	5	16.5

VP: Vinylpyrrolidone

VCap: Vinylcaprolactam

DMA-PMA: Dimethylaminopropylmethacrylamide

nBA: n-Butyl acrylate

Example 12 and 13

Anionic neutralizing polymer based on polyurethane (PUR) for amino-containing polymers:

Ex.	Neutral- izing polymer	PEG-DA	A-Si 2122	DMPA	IPDI (mol)	AV
12	H	3.0	-	1	4	15
13	J	2.5	0.5	1	4	15

A-Si 2122: P(Dimethylsiloxane-diamine), Mn ≈ 900 (Tegomer, Goldschmidt)

PEG-DA: 0,0'-bis(2-aminopropyl)polyethylene glycol 800;
Mn ≈ 900 (Fluka)

AV: Acid value

DMPA: Dimethylolpropanoic acid

IPDI: Isophorone diisocyanate

Examples 14 to 16
Cationic neutralizing polymers

Ex.	Neutralizing polymer	VP	nBA	TBA	DMAEMA	MAA	Belsil 6031	AV
14	K	70	-	21	6	3	-	19.8
15	L	-	90	-	5	5	-	16.5
16	M	-	-	70	3	22	5	9.9

TBA: t-Butyl acrylate

MAA: Methacrylic acid

Belsil 6031: Water-soluble ethoxylated silicone surfactant
(Wacker Belsil DMC 6031)

Example 17

Preparation of COOH-containing polyurethane PUR[⊖] (base polymer I)

PUR of polyester-diol/neopentyl glycol/dimethylolpropanoic acid/
isophorone diisocyanate

500 g [0.5 mol] of polyester-diol of isophthalic acid/adipic acid and 1,6-hexanediol (Mw = 1000 g/mol), 201 g [1.5 mol] of dimethylolpropanoic acid (DMPA) and 104 g [1 mol] of neopentyl glycol (NPG) were dissolved in 370 g of methyl ethyl ketone with heating to a temperature of 80°C and with stirring in a four-necked flask which was fitted with a stirrer, dropping funnel, thermometer, reflux condenser and equipment for operating under nitrogen. As soon as everything had dissolved, the reaction mixture was cooled to about 50°C. 699.3 g [3.15 mol] of isophorone diisocyanate were then added dropwise, and the reaction temperature increased. The reaction mixture was then stirred under reflux until the NCO content of the mixture remained virtually constant. The mixture was then cooled to RT. The reaction product was shortstopped with 132.6 g [1.48 mol] of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)/water at a temperature of ≤ 40°C, and 90 % neutralized. The solvent was then distilled off under reduced pressure at 40°C to give an aqueous dispersion. Pulverulent polyurethanes can be obtained by spray drying.

Example 18

Preparation of COOH-containing polyurethane PUR[⊖] (base polymer II)

(PUR of polyester-diol/neopentyl glycol/dimethylolpropanoic acid/isophorone diisocyanate/hexamethylene diisocyanate)

500 g [0.5 mol] of polyester-diol of isophthalic acid/adipic acid and 1,6-hexanediol ($M_w = 1000$ g/mol), 201 g [1.5 mol] of dimethylolpropanoic acid (DMPA) and 104 g [1 mol] of neopentyl glycol (NPG) were dissolved in 370 g of methyl ethyl ketone with heating to a temperature of 80°C and with stirring in a four-necked flask which was fitted with a stirrer, dropping funnel, thermometer, reflux condenser and equipment for operating under nitrogen. As soon as everything had dissolved, the reaction mixture was cooled to about 50°C. A mixture of 444 g [2 mol] of isophorone diisocyanate and 193.4 g [1.15 mol] of hexamethylene diisocyanate were then added dropwise, and the reaction temperature increased. The reaction mixture was then stirred under reflux until the NCO content of the mixture remained virtually constant. The mixture was then cooled to RT.

The reaction product was shortstopped with 132.6 g [1.48 mol] of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)/water at a temperature of $\leq 40^\circ\text{C}$, and 90 % neutralized.

The solvent was then distilled off under reduced pressure at 40°C to give an aqueous dispersion. Pulverulent polyurethanes can be obtained by spray drying.

Example 19

Preparation of polyacrylate of n-BA/TBA/MAA (40/35/25)
(Base polymer III)

Feed 1:	n-butyl acrylate (nBA)	120.0 g
	t-butyl acrylate (TBA)	105.0 g
	methacrylic acid (MAA)	75.0 g

Feed 2:	ethanol	100.0 g
	t-butyl perpivalate	0.9 g

Initial charge:	Feed 1	32.0 g
	Feed 2	10.0 g

Feed 3:	ethanol	150.0 g
	t-butyl perpiv.	1.6 g

Feed 4:	ethanol	200.0 g
---------	---------	---------

Procedure: heat initial charge to 80°C with stirring under N_2 in a stirring apparatus fitted with 4 feed units. Then start Feed 1 and 2, meter in Feed 1 over 3 h, and meter in Feed 2 over 4 h. Afterpolymerize for 2 h at 80°C. Start Feed 3 and add at 80°C over

1 h, then afterpolymerize for 5 h at 80°C. Upon cooling, dilute with Feed 4.

Example 20

Preparation of COOH-containing polyacrylate PA[⊖]
(from tert-butyl acrylate and methacrylic acid 75:25)

This product can be prepared by the general preparation procedure in Example 10.

Example 21

Preparation of amine-containing polyacrylate PA[⊕]
(from tert-butyl acrylate, vinylpyrrolidone and DMAPMA
(dimethylaminopropylmethacrylamide) (40:45:15))

This product can be prepared by the general preparation procedure in Example 10.

Example 22

Comparative Examples C1 to C5:

No.		Elasticity grade	Tensile strength	Feel	Tackiness	Wash-off	Clarity
C1	Base polymer (I) PU neutralized with AMP	3	2	2	1-2	1-2	1
C2	Base polymer (II) PU neutralized with AMP	2	2-3	2-3	2-3	1	1
C3	Base polymer (III) PU neutralized with AMP	2-3	2-3	2	2-3	1	1
C4	Neutralized polymer (C)	2	3	1-2	3-4	2	1
C5	Neutralized polymer (G)	2-3	2-3	2	3	1-2	1-2

Examples according to the invention

No. *)	Base polymer: neutralizing polymer (weight ratio)	Elasticity grade	Tensile strength	Feel	Tackiness	Wash-off	Clarity
1	(I) : (A) = [9 : 1]	2	1-2	2	1	1-2	1-2
2	(I) : (B) = [9 : 1]	1-2	2	1	1	1-2	1
3	(I) : (C) = [9 : 1]	1-2	2	1	1	1-2	1
4	(I) : (C) = [8 : 2]	1	2	1	1-2	1	1
5	(I) : (C) = [7 : 3]	1	2-3	1	2	1	1
6	(I) : (D) = [9 : 1]	2	2	1-2	1	1	1
7	(I) : (E) = [9 : 1]	1-2	1-2	1	1	1-2	1
8	(II) : (A) = [9 : 1]	1-2	2	2	2	1	1-2
9	(II) : (B) = [9 : 1]	1	2-3	1-2	1-2	1	1
10	(II) : (C) = [9 : 1]	1	2	1-2	1-2	1	1
11	(II) : (D) = [9 : 1]	1-2	2	1-2	1-2	1	1
12	(II) : (E) = [9 : 1]	1	2	1	1-2	1	1
13	(III) : (A) = [9 : 1]	2	2	2	2	1	1-2
14	(III) : (B) = [9 : 1]	2	2-3	1-2	1-2	1	1
15	(III) : (C) = [9 : 1]	2	2-3	1-2	1-2	1	1

No. *)	Base polymer: neutralizing polymer [weight ratio]	Elas- ticity grade	Tensile strength	Feel	Tackiness	Wash- off	Clarity
16	(III) : (D) = [9 : 1]	2	2-3	1-2	1-2	1	1-2
17	(III) : (E) = [9 : 1]	2	2	1-2	1-2	1	1
18	(I) : (F) = [7 : 3]	2-3	2	1-2	2	1	1
19	(I) : (G) = [7 : 3]	2-3	2	2	1-2	1	1
20	(II) : (F) = [8 : 2]	2	2-3	2	2	1	1
21	(II) : (G) = [8 : 2]	2	2-3	2	1-2	1	1
22	(II) : (G) = [6 : 4]	1-2	2-3	2	1-2	1	1
22a	(I) : (K) = [5 : 5]	3	2	1-2	1-2	1	1
22b	(II) : (K) = [5 : 5]	2	2	1-2	1-2		1
22c	(II) : (K) = [4 : 6]	2	2	1-2	1-2	1	1
22d	(II) : (L) = [5 : 5]	1-2	2	1-2	1-2	2-3	2
22e	(II) : (M) = [7 : 3]	1-2	2	1-2	1-2	1-2	1

*) : All products were neutralized to a pH from 8 to 9 with neutralizing polymer and amino-2-methylpropanol.

Examples 23 to 25

Preparation of polymeric salts

		Neutralized with							
		Lactic acid (DN%)	weight ratio*)	weight ratio**)	Flexi-bility	Hold	Curl retention	Wash-off	
C	PA \oplus	100	-	-	3-4	1	78	1	
23	PA \oplus	90	9:1		2-3	1	75	1	
24	PA \oplus	90		9:1	2-3	1	77	1	
25	PA \oplus	90		8:2	2	1-2	74	1	

C Comparative example: base polymer neutralized only with neutralizing agent lactic acid
 PA \oplus Polyacrylate of tert-butyl acrylate, vinylpyrrolidone and dimethylaminopropylmethacrylamide
 40:45:15 = base polymer as in Example 21

DN: Degree of neutralization

*) Base polymer: neutralizing polymer (H)

**) Base polymer: neutralizing polymer (J)

Example 26

Use as hair-setting polymer

Aerosol hairspray	[%]
Polymer No. 1-22	3.00
Dimethyl ether	40.00
Ethanol	57.00
Other additives: silicone, perfume, antifoam ...	

Aerosol hairspray	[%]
Polymer No. 13-22	3.00
Propane/butane gas	40.00
Ethanol	57.00
Other additives: silicone, perfume, antifoam ...	

VOC 80 Aerosol hairspray	[%]
Polymer No. 1-22	5.00
Water	15.00
Dimethyl ether	40.00
Ethanol	40.00
Other additives: silicone, perfume, antifoam...	

VOC 55 Aerosol hairspray	[%]
Polymer No. 1-12 and 18-22 and 22a-e	3.00
Water	42.00
Dimethyl ether	35.00
Ethanol	20.00
Other additives: silicone, perfume, antifoam ...	

VOC 55 Hand pump spray	[%]
Polymer No. 1-12 and 18-22 and 22a-e	5.00
Water	40.00
Ethanol	55.00
Other additives: silicone, perfume, antifoam ...	

Setting foam (= mousse)	[%]
Polymer No. 8-22 and 22a-e (25% strength aqueous solution)	20.00
Cremophor A 25 (Ceteareth 25/BASF)	0.20
Comperlan KD (Cocamide DEA/Henkel)	0.10
Water	69.70
Propane/butane	10.00
Other additives: perfume, preservatives ...	

Preparation: Weigh in and dissolve with stirring. Bottle and add propellant.

Conditioning shampoo	[%]
A) Texapon NSO 28% strength (Sodium Laureth Sulphate / Henkel)	50.00
Comperlan KD (Cocamide DEA / Henkel)	1.00
Polymer 22, 22a-e (25% strength aqueous solution)	20.00
q.s. Perfume oil	
B) Water	27.50
Sodium chloride	1.50
q.s. preservatives...	

Preparation: Weigh in and dissolve separately phases A and B with stirring and mix. Slowly stir phase B into phase A.

Standard O/W cream

Oil phase	[%]
Paraffin oil	7.50
Ceteareth-6 and stearyl alcohol	3.50
Ceteareth-25	3.50
Cetyl alcohol	3.50
Glyceryl monostearate s.e.	2.50
Cetearyl octanoate	3.20
Methyl- and propyl-4-hydroxybenzoate	(7 : 3)
Tocopheryl acetate	1.00

Water phase	[%]
Polymer 1 - 22 and 22a-e	1.50
Water	74.60
Imidazolidinylurea	0.10

Preparation: Weigh in and homogenize with stirring the oil phase and water phase separately at a temperature of about 80°C.

Slowly stir the water phase into the oil phase.
Slowly cool to RT with stirring.

Abstract

The present invention relates to polymers, polyureas and water-soluble or water-dispersible polymeric salts, a cosmetic or pharmaceutical composition which comprises at least one such polymer, and to the use of the polymers.